Ueber das

Pseudocumylchlorphosphin

und

einige Derivate desselben.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Fritz Rothe

aus Aachen.

Berlin.

Gedruckt bei Julius Sittenfeld.

1892.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Dem Andenken

meiner theuren Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0080

Die vorliegenden Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir Pflicht und Bedürfniss, meinem hochverehrten Lehrer für seine stete Theilnahme an meinen Arbeiten und für seine fortlaufende Hülfe mit Rath und That auch an diesem Orte meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Desgleichen sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. E. Geinitz für seine thatkräftige Unterstützung bei den krystallographischen Untersuchungen herzlichst zu danken.

Rostock, im November 1892.

Der Verfasser.

Einleitung.

Eine der vornehmsten Aufgaben der Chemie bildet die Erforschung der chemischen Eigenschaften der Elemente. Um zu diesem Ziele zu gelangen, steht uns nur der Weg offen, die Verbindungen der Elemente einem eingehenden Studium zu unterwerfen, um alsdann in den Stand gesetzt zu werden, Rückschlüsse auf die Natur der Elemente unternehmen zu können.

Unter den Eigenschaften, die am wichtigsten sind und unser grösstes Interesse beanspruchen, nehmen das Atomgewicht und die Valenz der Elemente den ersten Rang ein.

Beruhen doch auf ihnen alle Versuche einer Eintheilung der Elemente, Versuche, die nach Jahrzehnte langem Schwanken erst in neuerer Zeit durch die Aufstellung des periodischen Systemes durch Mendelejeff und Lothar Meyer ihren vorläufigen Abschluss gefunden haben.

Was die Werthigkeit anbetrifft, so zeigen viele Elemente die Fähigkeit, mit verschiedener Valenz auftreten zu können. Zum Studium dieser Eigenschaft hat sich nun vorzüglich die Bindung der Elemente an organische Radicale erwiesen, indem alsdann häufig höhere Valenzen deutlicher hervortreten.

Als eines der interessantesten Gruppen des periodischen Systemes ist die Stickstoff-Gruppe anzusehen, welcher ausser diesem noch Phospor, Arsen, Antimon und Wismuth angehören.

Es zeigen gerade diese Elemente vor allen andern die Eigenschaft der wechselnden Valenz, indem sie sowohl drei- als auch fünfwerthig aufzutreten vermögen und leicht aus dem drei- in den fünfwerthigen Zustand übergeführt werden können.

Treten wir den für die vorliegende Arbeit in Betracht kommenden Phosphor-Verbindungen näher.

Rein anorganische Körper dieser Art sind schon lange Zeit bekannt, z. B. das Phosphortrichlorid PCl_3 und das Phosphorpentachlorid PCl_5, welch letzteres schon von H. Davy im Jahre 1810 dargestellt wurde.

Organische Phosphor-Verbindungen wurden zuerst von P. Thenard[1]) im Jahre 1846 erhalten. Dieser untersuchte die Einwirkung von Phosphorcalcium auf Chlormethyl, wobei er fünf phosphorhaltige Körper erhielt, deren wichtigste das Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$ und der selbstentzündliche, dem Kakodyl entsprechende substituirte Zweifach-Phosphorwasserstoff $(CH_3)_2-P=P-(CH_3)_2$ sind.

Nach diesem Anfang wurde eine grosse Reihe organischer Phosphor-Verbindungen entdeckt, namentlich durch A. Cahours und A. W. von Hofmann. Dieser[2]) fand vor Allem eine bequeme Methode zur Darstellung tertiärer Phosphine, indem er Zinkalkyl auf Phosphortrichlorid einwirken liess:

$$2\,PCl_3 + 3\,Zn(CH_3)_2 = 2\,P(CH_3)_3 + 3\,ZnCl_2.$$

Hofmann[3]) war es auch, welcher zuerst aromatische Phosphine erhielt, primäre und sekundäre Phosphorbasen, allerdings nur solche, in welchen ein CH_2-Rest mit dem Phosphor verbunden war. So wurde das Benzylphosphin $PH_2-CH_2-C_6H_5$ durch Erhitzen von Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zink gewonnen:

$$2\,C_6H_5-CH_2\,Cl + 2\,PH_4J + ZnO =$$
$$2P(CH_2-C_6H_5)H_2.\,HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

Dieses Benzylphosphin ist eine bei 180° siedende, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft sofort oxydirt.

Die Verbindung bildet aber eigentlich nur den Uebergang zu den wahren, aromatischen Phosphinen, in welchen der Benzolrest selbst an Phosphor gebunden sich befindet.

Solche erhielt zuerst A. Michaelis[4]) im Jahre 1873, in-

[1]) Compt. rend. 25. 892. Jahresber. f. Chemie 1847 u. 1848, 645.
[2]) Compt. rend. 41. 831. Ann. 104. 1.
[3]) B. 5. 100.
[4]) Ann. 181. 265.

dem er das Phosphenylchlorid $C_6H_5 - PCl_2$ darstellte, eine Verbindung, in welcher der aromatische Rest direkt mit dem Phosphor in Verbindung steht, und von welcher zahlreiche Derivate gewonnen worden sind.

Während Hofmann vom Phosphorwasserstoff aus zu den aromatischen Phosphinen zu gelangen suchte, nahm Michaelis Phosphorchlorür als Ausgangsmaterial, da Benzol nur durch stark wirkende Reagentien beeinflusst werden konnte.

Er gab zwei Wege an, um den Benzolrest mit dem Phosphor zu verbinden, indem sich einmal Phosphortrichlorid mit Benzol beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch ein glühendes Rohr umsetzen:

$$PCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5 - PCl_2 + HCl,$$

zum andern Quecksilberdiphenyl bei höherer Temperatur auf Phosphorchlorür einwirkt:

$$PCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5PCl_2 + HgCl \cdot C_6H_5.$$

Zu diesen beiden Methoden gesellte sich bei den Untersuchungen zur Einführung des PCl_2-Restes, der von Michaelis Chlorphosphin genannt worden ist, in die Homologen des Benzols noch ein drittes Verfahren allgemeinerer Anwendbarkeit: Erhitzen von Phosphorchlorür und Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.[1])

Mittelst dieser modificirten Friedel-Craft'schen Reaction werden leicht aromatische Phosphorchlorüre unter Salzsäureentwicklung erhalten. Als besonders geeignet erwies sich diese Darstellungsmethode bei den Homologen des Benzols, während bei diesem selbst das erste Verfahren als am geeignetsten erkannt wurde.

Das Chloraluminium-Verfahren hat sich nicht allein als nur für reine Kohlenwasserstoffe anwendbar erwiesen, sondern auch für diesen ähnliche aromatische Verbindungen. So stellten Michaelis und Schenk[2]) mittelst dieser Methode Chlorphosphine der tertiären aromatischen Amine dar, wie

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\PCl_2\end{cases}, \quad C_6H_4\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\PCl_2\end{cases}.$$

[1]) Michaelis u. Paneck, Ann. 212. 203.

[2]) Ann. 260. 1.

Schon vorher waren von Michaelis und Paneck[1]) die Tolylphosphorchlorüre und von Weller[2]) die verschiedenen Xylylphosphorchlorüre erhalten worden.

Aus diesen aromatischen Phosphorchlorüren oder Chlorphosphinen lassen sich dann durch Substitution des Chlors alle Phosphorderivate darstellen, sowohl primäre, wie sekundäre und tertiäre, indem man z. B. durch Kombination der Methoden zur Herstellung der Phenyl- und Alkylphosphine zu solchen Phosphinen gelangt, die zugleich Radikale der aromatischen und Fettreihe enthalten, z. B. Dimethylphenylphosphin $(CH_3)_2PC_6H_5$.

Weiter erhielten Michaelis und Link[3]) als sekundäres Phosphin das Diphenylphosphorchlorür durch Erhitzen von Phosphenylchlorid im Einschmelzrohr auf 280°.

$$2\,C_6H_5 - PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl_3.$$

Tertiäre Phosphine mit nur aromatischen Radikalen gewann ebenfalls A. Michaelis[4]) in Gemeinschaft mit Reese; dieselben bekamen das Triphenylphosphin beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Phosphortrichlorid und Brombenzol:

$$PCl_3 + 3\,C_6H_5Br + 6\,Na = P(C_6H_5)_3 + 3\,NaCl + 3\,NaBr.$$

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich mittelst der Chloraluminiumreaktion die Darstellung des Pseudocumylphosphorchlorürs $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\PCl_2\end{cases}$ versucht und dasselbe auch erhalten.

Im Nachfolgenden erlaube ich mir, über diejenigen bekannten Verbindungen, deren Analogien in meiner Arbeit untersucht wurden, einen kurzen Ueberblick mit Literaturangabe zu geben. Ich will jedoch nur die Derivate des Phosphenylchlorids aufführen, da bei den Homologen des Benzols, dem Toluol und den Xylolen, sowie bei Kohlenwasserstoffen, die sich wie

[1]) Ann. 212. 204.
[2]) B. 20. 1718 u. 21. 1494.
[3]) Ann. 207. 208.
[4]) B. 15. 802.

dieser verhalten, z. B. Naphtalin, Tiophen, Dimethyl- und Diäthylanilin etc. analoge Verbindungen erhalten worden sind, und nur auf diese dann zurückkommen, wenn von letzteren dargestellte Derivate der Natur des Benzols nach mit Phosphenylchlorid nicht dargestellt werden konnten.

Das Phosphenylchlorid (Phenylphosphorchlorür) bildet eine wasserhelle, durchdringend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 224,6° und 1,3428 specifischem Gewichte bei 0—4°. Es ist am besten darzustellen aus Benzol und Phosphortrichlorid mittelst eines geeignet konstruirten Apparates, des Phosphenylapparates,[1]) durch welchen eine kilogrammweise Darstellung des Präparates ermöglicht wird.

Für die Homologen des Benzols haben sich die schon erwähnten beiden andern Methoden als geeigneter erwiesen, die Chloraluminiumsynthese vornehmlich zur Darstellung grösserer Mengen, die Gewinnung vermittelst aromatischer Quecksilberverbindungen zur Erforschung der Constitution.

Auch ich habe beim Pseudocumol diese zwei Methoden zu den angegebenen Zwecken benutzt.

Aus dem Phosphenylchlorid lässt sich nun eine ganze Reihe von Phosphorderivaten darstellen. Diese Derivate zerfallen in zwei Klassen, je nachdem sie drei- oder fünfwerthigen Phosphor enthalten, z. B.:

$C_6H_5PCl_2$	$C_6H_5PCl_4$
$C_6H_5PH_2$	$C_6H_5POCl_2$
$C_6H_5P(CH_3)_2$	$C_6H_5PHO(OH)$
	$C_6H_5PO(OH)_2$.

So entsteht beim Einleiten von trocknem Chlor in gekühltes Phosphenylchlorid das Phosphenyltetrachlorid[2]) $C_6H_5PCl_4$, eine bei 73° schmelzende, schwach gelb gefärbte Krystallmasse, welche sich in mancher Hinsicht dem Phosphorpentachlorid ähnlich verhält.

So liefert es Thionylchlorid und Phosphenyloxychlorid beim Einleiten von schwefliger Säure:

$$C_6H_5PCl_4 + SO_2 = C_6H_5POCl_2 + SOCl_2.$$

[1]) Ann. 181. 280.

[2]) Ann. 181. 294 u. 321.

Aus dem Gemische beider Verbindungen wurde das Phosphenyloxychlorid durch fraktionirte Destillation als eine bei 260° siedende Flüssigkeit erhalten. Aus diesem Oxychlorid sowohl, wie auch aus dem Tetrachlorid, gewann Michaelis[1]) leicht die Phenylphosphinsäure(Phosphenylsäure) durch Zersetzen dieser Substanzen mit Wasser:

$$C_6H_5POCl_2 + 2H_2O = C_6H_5PO(OH)_2 + 2HCl$$
$$C_6H_5PCl_4 + 3H_2O = C_6H_5PO(OH)_2 + 4HCl.$$

Dieselbe bildet schiefrhombische Blättchen vom Schmelzpunkte 158° und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Als starke zweibasische Säure bildet sie Salze, neutrale und saure.

Die der phosphorigen Säure entsprechende phosphenylige Säure (phenylphosphinige Säure)[2]) $C_6H_5PHO \cdot OH$ wird durch Zersetzen von Phosphenylchlorid mit Wasser gebildet:

$$C_6H_5PCl_2 + 2H_2O = C_6H_5PO_2H_2 + 2HCl.$$

Sie stellt weisse Blättchen dar, die bei 70° schmelzen, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Durch oxydirende Substanzen wird sie in Phenylphosphinsäure übergeführt. Als einbasische Säure bildet sie Salze, von denen die Alkalisalze zerfliesslich, und jene der Schwermetalle meist unlöslich in Wasser sind.

Besonders schön ist das Phenylhydrazinsalz, welches beim Versetzen einer wässrigen Lösung der Säure mit Phenylhydrazin als schön glänzende weisse Krystalle ausfällt; es ist fast unlöslich in Wasser.

Durch trockne Destillation zerfiel die phosphenylige Säure in Phosphenylsäure und Phenylphosphin $C_6H_5PH_2$[3]):

$$3C_6H_5PO_2H_2 = 2C_6H_5PO(OH)_2 + C_6H_5PH_2.$$

Dasselbe ist eine höchst durchdringend, widerwärtig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 160—161°. An der Luft oxydirt es sich sofort, dabei in die phosphenylige Säure übergehend. Es verhält sich wie eine schwache Base und liefert mit

[1]) Ann. 181. 294 u. 321.
[2]) Ann. 181. 303.
[3]) B. 10. 808.

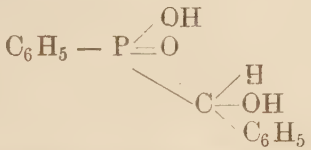
Salzsäure und Platinchlorid das Platinchlorid-Doppelsalz $(C_6H_5PH_2 \cdot HCl)_2 . PtCl_4$, gelbe: in Wasser fast unlösliche Krystalle.

Auch gemischte, tertiäre Phosphine stellte Michaelis[1]) dar durch Einwirkung von Phosphenylchlorid und Zinkalkyl, z. B. das Diäthylphenylphosphin:

$$C_6H_5PCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_5P(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

Diese Verbindungen sind ebenfalls penetrant riechende Flüssigkeiten, die sich wie Basen verhalten. Sie geben Platinchlorid-Doppelsalze und mit Jodalkyl Jodphosphonium-Verbindungen.

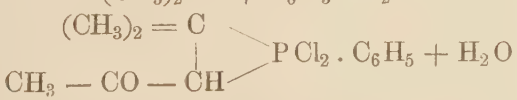
Durch Mischen von Phosphenylchlorid mit Benzaldehyd und Eintragen in verdünnte Natronlauge erhielt Holle[2]) eine Oxybenzylphenylphosphinsäure.



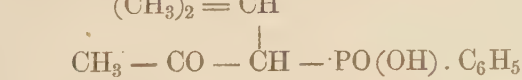
eine schwer krystallisirende feste Verbindung, die Salze bildet.

Ferner stellte Michaelis[3]) durch Eintragen von Phosphorsäureanhydrid in ein Gemisch von Phosphenylchlorid mit Aceton und Behandeln des entstandenen Produktes mit Wasser eine Diacetonphenylphosphinsäure her:

$$2\,(CH_3)_2CO + C_6H_5PCl_2 =$$



$$C_6H_{10}(C_6H_5)OPCl_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl +$$



Die Säure krystallisirt mit 1 Molekül H_2O, schmilzt bei 86° und wird bei 100° wasserfrei. In Wasser ist sie schwer löslich, leicht in Alkohol. Das Silbersalz ist in Wasser löslich.

[1]) Ann. 181. 345.

[2]) Holle, Inaug.-Diss. Rostok 1892.

[3]) B. 19. 1010.

Phenylhydrazin setzt sich mit Phosphenylchlorid in der Weise um, dass sich salzsaures Phenylhydrazin und eine Verbindung $C_6H_5P=N-NH-C_6H_5$ bildet:

$$C_6H_5PCl_2 + 3\,C_6H_5NH-NH_2 =$$
$$C_6H_5P=N-NHC_6H_5 + 2(C_6H_5N_2H_3\cdot HCl).$$

Dieses Phosphenylphenylhydrazon[1]) besteht aus weissen, bei 152° schmelzenden, feinen Krystallnädelchen.

Bei der Darstellung des Pseudocumylphosphorchlorürs gewann ich als Nebenprodukt eine Dipseudocumylphosphinsäure, welche ihre Vorgängerin in der Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2PO.OH$ besitzt, die von Michaelis und seinen Schülern[2]) auf verschiedene Weise erhalten worden ist. Sie schmilzt bei 190°, ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol und Salpetersäure, krystallisirt in Nadeln aus und bildet leicht Salze. Durch Erhitzen auf 230° verliert sie ein Molekül H_2O, dabei in ein Anhydrid, $(C_6H_5)_4P_2O_3$ übergehend.

Von den Homologen des Phosphenylchlorids sind von Michaelis und Paneck[3]) das o- und p-Tolylphosphorchlorür, von Weller[4]) verschiedene Xylylphosphorchlorüre gewonnen worden.

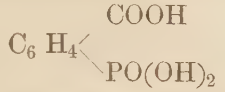
Auch in andere Kohlenwasserstoffe oder diesen ähnliche, aromatische Verbindungen wurde das Chlorphosphin PCl_2 eingeführt, so von Kelbe[5]) in das Naphtalin, von Michaelis und Schenk[6]) in das Dimethyl- und Diäthylanilin, von Sachs[7]) in das Thiophen.

Alle diese substituirten Phosphorchlorüre liefern nach denselben Bildungsweisen den beschriebenen Derivaten des Phosphenylchlorids analoge Verbindungen.

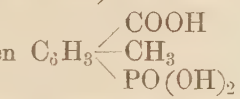
Neu hinzu kamen noch bei den eine Methylgruppe im

[1]) Oster, Inaug.-Diss. Rostock 1890. Ann. 270. 129.
[2]) B. 8. 1305, 10. 627, 11. 885, 12. 564, 15. 802.
[3]) Ann. 212. 205.
[4]) B. 20. 1720, 21. 1494.
[5]) B. 9. 1051, 11. 1500.
[6]) Ann. 260. 1.
[7]) B. 25. 1514.

Kern enthaltenden Kohlenwasserstoffen die durch Oxydation dieser CH_3-Gruppe dargestellten Carbonphosphinsäuren. So lieferte die p-Tolylphosphinsäure beim Oxydiren der Methylgruppe mit Kaliumpermanganat eine p-Benzophosphinsäure[1])



Die Säure bildet atlasglanzende Nadeln oder Tafeln, ist leicht löslich in Wasser und schmilzt oberhalb 300°.

Ebenso stellte Weller[2]) aus den Xylylphosphinsäuren die Toluphosphinsäuren  dar.

Diese Säuren sind mässig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich und zerfallen beim Erhitzen in Toluylsäure und Metaphosphorsäure.

Zum Schlusse möchte ich noch eine Verbindung erwähnen, die Michaelis und Landmann[3]) darstellten, das Phenylphosphinsäureanhydrid $C_6H_5PO_2$, welches durch Einwirkung von Phenylphosphoroxychlorid auf Phosphenylsäure gewonnen wurde:

$$C_6H_5POCl_2 + C_6H_5PO(OH)_2 = 2\,C_6H_5PO_2 + 2\,HCl.$$

Es bildet eine weisse, bei 100° schmelzende, krystallinische Masse, die an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit schnell in die Phosphenylsäure übergeht. Es entspricht diese Verbindung dem Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$.

---

[1]) B. 14. 405.

[2]) B. 50. 1720, 21. 1494.

[3]) Landmann, Inaug.-Diss.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Pseudocumol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Zur Ausführung der Reaktion wurde nachstehendes Verfahren befolgt, dessen Innehaltung leicht gute Ausbeuten und reine Produkte lieferte.

15 Th. Pseudocumol, 20 Th. Phosphortrichlorid und 3 Th. Aluminiumchlorid werden in einem geräumigen Kolben zusammengebracht.

Schon in der Kälte tritt Erwärmung und schwache Salzsäureentwicklung ein, die jedoch beim Erhitzen ausserordentlich stark wird. Zur Vollendung der Reaktion ist ein Kochen des Kolbeninhaltes von ca. 30 Stunden erforderlich, welche Operation am besten am Rückflusskühler auf einem Asbestteller vorgenommen wird.

Die anfänglich sehr starke Salzsäureentwicklung hat dann fast ganz aufgehört und die Flüssigkeit sich in zwei Schichten gesondert, eine untere, dickere und braungefärbte und eine überstehende helle, klare. Der Kolbeninhalt wird nun mit trocknem Petroläther ausgeschüttelt, welcher das gebildete Chlorphosphin löst, während alles Aluminiumchlorid zurückbleibt, welches sich als zähe, braune Masse an den Wandungen des Gefässes absetzt und so ein direktes Abgiessen der ätherischen Lösung gestattet. Diese lässt man über Nacht in einem nur lose bedeckten Kolben stehen; die auf diese Weise hinzutreten könnenden geringen Mengen Feuchtigkeit bewirken, dass sich etwa mitgerissenes Aluminiumchlorid niederschlägt und getrennt werden kann, um bei der nachherigen Destillation keine Zersetzungen zu bewirken.

Der Petroläther wird alsdann auf dem Wasserbade abdestillirt (weshalb man zweckmässig auch nur bis etwa 70° siedenden Petroläther anwendet), wobei zugleich der grösste Theil

des überschüssigen Phosphorchlorürs mit übergeht, und der Rückstand der fraktionirten Destillation unterworfen.

Nachdem zuerst die letzten Reste des Phosphortrichlorids übergegangen sind, destillirt eine nicht unbeträchtliche Menge des bei 169° siedenden Pseudocumols, welches hierdurch zurückgewonnen wird. Die weitere Destillation von 200° ab geschieht alsdann im Kohlensäurestrom. Das Thermometer steigt schnell bis auf 260°, und enthält das nun bis 295° übergehende Destillat das Chlorphosphin, welches bei der erneuten Fraktion als eine von 278°—281° siedende Flüssigkeit erhalten wird.

Die Grösse der angewandten Mengen betrug 150—300 gr Pseudocumol. Die Ausbeute an reinem Chlorphosphin schwankt zwischen 25—30% des angewandten Pseudocumols, bleibt also hinter derjenigen beim Toluol und Xylol zurück; der Grund liegt in der gleichzeitigen Bildung der später zu besprechenden Dipseudocumylphosphinsäure.

Auch ist diese Ausbeute nur dann zu erreichen, wenn frisch bereitetes Aluminiumchlorid zur Verwendung gelangt.

Pseudocumylchlorphosphin.

(Pseudocumylphosphorchlorür.)

$C_6H_2(CH_3)_3PCl_2$.

Die Verbindung bildet eine farblose, stark lichtbrechende, schwere Flüssigkeit, die bei 278°—281° unzersetzt destillirt, doch tritt gegen Ende der Destillation Bräunung der siedenden Flüssigkeit ein.

I. 0,2263 gr Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4060 gr CO_2 und 0,1089 gr H_2O.

II. 0,3947 gr Substanz lieferten 0,5109 gr AgCl.

III. 0,3243 gr der Verbindung ergaben bei der Verbrennung mit Natronkalk im Sauerstoffstrome 0,1604 gr $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_9H_{11}PCl_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	48,87	48,92	—	—	%
H	4,97	5,34	—	—	„
Cl	32,13	—	32,01	—	„
P	14,03	—	—	13,82	„

Das Pseudocumylchlorphosphin addirt Chlor und Brom unter Erhitzen, mit Wasser und Alkohol zersetzt es sich unter Bildung von pseudocumylphosphiniger Säure und Salzsäure resp. Aethylchlorid. Beim Abkühlen auf — 20° wird es noch nicht fest, sein specifisches Gewicht beträgt 1,2356 bei 20° auf Wasser von derselben Temperatur bezogen. Sein genauer Siedepunkt liegt bei 280°.

Wie am Schlusse der Arbeit gezeigt werden wird, ist die Verbindung das symmetrische Pseudocumylchlorphosphin

$$C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3 & 1.\ 2.\ 4.\\ PCl_2 & 5.\end{cases}$$

Pseudocumyltetrachlorphosphin.

(Pseudocumylphosphortetrachlorid)

$C_6H_2(CH_3)_3PCl_4$.

Leitet man in das oben beschriebene Pseudocumylphosphorchlorür trocknes Chlorgas, so wird dieses, analog wie beim Phosphorchlorür, unter starkem Erhitzen addirt, weshalb man mit Eis kühlen muss, damit keine Spaltungen eintreten und die Quantität der Ausbeute nicht beeinträchtigt wird. Das Endprodukt dieser Reaktion ist das Pseudocumylphosportetrachlorid.

Das Einleiten geschieht am besten unter Abkühlen mit Eis in einem leicht zugänglichen, dickwandigen Erlenmeyerkölbchen, um die erstarrende Masse öfters durchkneten zu können, auch nimmt man zweckmässig keine zu grossen Quantitäten (bis 20 gr) auf einmal und trocknet das Chlor sorgfältig.

Mit dem Erstarren der Flüssigkeit ist die Bildung des Tetrachlorids beendet, worauf das Chloreinleiten schnell unterbrochen wird und das überflüssige Chlor durch Einleiten trockener Kohlensäure zu entfernen ist. Aus der Luft zieht die Verbindung begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst unter Bildung des Pseudocumylphosphoroxychlorids. Mit Wasser zusammengebracht entsteht ebenfalls zuerst das Oxychlorid, welches aber bald in die Pseudocumylphosphinsäure übergeht:

$$C_9H_{11}PCl_4 + H_2O = C_9H_{11}POCl_2 + 2HCl$$
$$C_9H_{11}POCl_2 + 2H_2O = C_9H_{11}PO(OH)_2 + 2HCl.$$

Da eine Analyse wegen der augenblicklichen Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft nicht gut angängig war, wurde die Gewichtszunahme des Chlorürs im Chlorstrome bestimmt:

0,6521 gr $C_9H_{11}PCl_2$ zeigten eine Gewichtszunahme von 0,2054 gr, während sie der Formel $C_9H_{11}PCl_2 + Cl_2$ nach 0,2095 gr hätte betragen müssen.

Das Pseudocumyltetrachlorphosphin ist eine feste, etwas grünlich gefärbte Krystallmasse, die sich in trocknem Benzol leicht löst. Es schmilzt bei etwa 75°.

Pseudocumyloxychlorphosphin.

(Pseudocumylphosphoroxychlorid.)

$C_6H_2(CH_3)_3POCl_2$.

Diese Verbindung wird am besten dargestellt durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Pseudocumylphosphortetrachlorid.

$$C_9H_{11}PCl_4 + SO_2 = C_9H_{11}POCl_2 + SOCl_2.$$

Sie entsteht auch, wie vorhin erwähnt, durch Einwirkung von wenig Wasser auf das Tetrachlorid.

Zur Darstellung bringt man das Tetrachlorid in ein Kölbchen und leitet trockne, schweflige Säure ein, wodurch das Tetrachlorid unter Erwärmung zu einer hellen Flüssigkeit zerfliesst, die beim Erkalten erstarrt. Es ist dies ein Gemenge von Thionylchlorid mit dem Oxychlorid, welche beide durch Schmelzen und zweimalige Destillation leicht getrennt werden können.

Das Pseudocumyloxychlorphosphin ist eine nahezu farblose, nur in dicken Schichten schwach grün gefärbte Krystallmasse. In trocknem Benzol ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 63° und siedet bei weiterem Erhitzen bei 307°—308°.

Die Analyse wurde mit Substanz ausgeführt, die zwecks Entfernung geringer Mengen anhaftender Salzsäure kurze Zeit im Vacuum über Natronkalk gestanden hatte.

I. 0,3024 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,5040 gr CO_2 und 0,1330 gr H_2O.

II. 0,5310 gr Substanz gaben 0,6396 gr AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{11}POCl_2$:	Gefunden: I.	II.	
C	45,57	45,45	—	%
H	4,64	4,88	—	„
Cl	29,95	—	29,80	„

Mit Wasser zersetzt sich das Oxychlorphosphin unter Bildung von Pseudocumylphosphinsäure und Salzsäure.

Pseudocumylphosphinige Säure.

$C_6H_2(CH_3)_3PO_2H_2$.

Diese Säure, welche der phosphorigen Säure entspricht, wird leicht durch Zersetzen des Pseudocumylchlorphosphins mit Wasser erhalten, entsprechend der Gleichung:

$$C_9H_{11}PCl_2 + 2H_2O = C_9H_{11}PO_2H_2 + 2HCl.$$

Man lässt am besten das Chlorür zu einem grossen Ueberschuss von heissem Wasser hinzutropfen und kocht, nachdem alles eingetragen, noch eine Zeit lang.

Die gebildete Säure ist in Wasser nur wenig löslich, selbst in kochendem nur in unbedeutenden Mengen; sie scheidet sich am Boden des Gefässes als dickes Oel aus, das beim Erkalten der Flüssigkeit sofort erstarrt. Die über dem Kuchen der Säure stehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Kuchen zerdrückt und mit kaltem Wasser zur Entfernung der Salzsäure gewaschen, dann in heissem Alkohol gelöst. Beim Verdunsten der filtrirten Lösung über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume scheidet sich alsdann die Säure in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen aus.

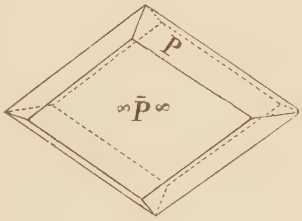
I. 0,2615 gr Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5628 gr CO_2 und 0,1746 gr H_2O.

II. 0,2642 gr der Verbindung lieferten beim Verbrennen mit Kalk im Sauerstoffstrom 0,1610 gr. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $C_9H_{13}PO_2$:	Gefunden: I.	II.
C	58,69	58,69	— %
H	7,07	7,41	— „
P	16,85	—	17,03 „

Die pseudocumylphosphinige Säure schmilzt bei 128°, ist farblos und durchsichtig. In Wasser ist sie fast unlöslich, leicht jedoch in Alkohol, schwerer in Aether. An der Luft ist sie sehr beständig.

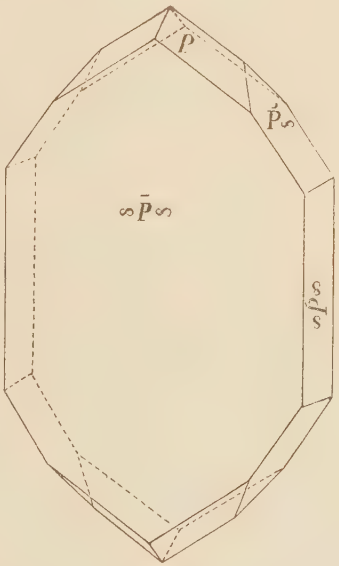
Fig. 1.



Die Krystalle habe ich einer krystallographischen Untersuchung unterworfen. Dieselben gehören, wie die Untersuchung im polarisirten Lichte ergab, dem rhombischen Systeme an.

Beobachtet wurden die Flächen P, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$ und $2\breve{P}\infty$. Die Krystalle haben theils den Habitus rhombischer Blättchen, besonders, wenn die Kristallisation schnell und im luftverdünnten Raum erfolgt, mit den Flächen P und $\infty\bar{P}\infty$, wozu nochhäufig $\infty\breve{P}\infty$ tritt, Fig. 1, theils, wenn die Krystallisation langsam geschah, die Form einer oben und unten zugespitzten Säule, wobei die Fläche $\infty\breve{P}\infty$ mehr ausgebildet ist, und noch ein Doma, $2\breve{P}\infty$, hinzutritt, Fig. 2.

Fig. 2.



Eine genaue Winkelmessung durch das Reflexionsgoniometer war wegen der zu geringen Grösse der Krystalle nicht angängig, jedoch konnten unter dem Mikroskop die Winkel annähernd bestimmt werden. Gemessen wurde: bei der Pyramide: der Winkel der nach vorn verlaufenden,

brachydiagonalen Polkanten $X = 126^0$; der Winkel der makrodiagonalen Polkanten $y = 68^0\,18'$, woraus sich ergiebt:

$$a : b : c = 1{,}331 : 1 : 0{,}678.$$

Bei dem Brachydoma $2\breve{P}\infty$ beträgt der Winkel $m\breve{P}\infty$: $\infty\breve{P}\infty = 146^0$, $b : mc = 1 : 1{,}40$

$$m = 2{,}19, \text{ d. h. rund} = 2.$$

Die pseudocumylphosphinige Säure ist eine einbasische Säure, sie bildet nur eine Reihe von Salzen. —

Pseudocumylphosphinigsaures Kalium

$C_9H_{11}POHOK$

wurde erhalten, indem durch Behandlung eines Ueberschusses von Säure mit Kalilauge eine neutrale Lösung dargestellt wurde, die beim Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume lange, büschelförmige Krystalle abschied, die auf einer porösen Thonplatte von der Mutterlauge getrennt und im Exsikkator getrocknet wurden.

Dieselben sind nicht hygroskopisch, aber leicht in Wasser und Alkohol löslich.

0,4504 gr der bei 60^0 getrockneten Substanz gaben 0,4850 gr K_2PtCl_6.

	Berechnet für $C_9H_{11}PO_2HK$:	Gefunden:
K . . .	17,57	17,35 %

Pseudocumylphosphinigsaures Baryum.

$(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba + 3H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Säure in einem Ueberschuss von Aetzbaryt gelöst, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, alsdann die Lösung gekocht und vom kohlensauren Barium abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten und Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume schied sich das Salz als weisse Krystallnädelchen ab. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

0,5273 gr des lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bei 110^0 0,0503 gr H_2O.

	Berechnet für Salz + $3H_2O$:	Gefunden:
H_2O . . .	9,69	9,54%

0,4725 gr der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,2180 gr $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	27,23	27,12%

Pseudocumylphosphinigsaures Blei.

$(C_9H_{11}PO_2H)_2Pb$.

Die neutrale, wässrige Lösung des Kaliumsalzes gab beim Versetzen mit essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und auf einer Thonplatte bei gewöhnlicher Temperatur, nachher noch bei 50° getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge wurde noch ein weiterer Theil der Verbindung beim Einengen als feine, weisse Nädelchen erhalten.

0,5150 gr des Salzes lieferten 0,2730 gr $PbSO_4$.

	Berechnet für $(C_9H_{11}PO_2H)_2Pb$:	Gefunden:
Pb	36,12	36,20%

Das Salz ist schwer löslich in heissem Wasser, besser in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether.

Pseudocumylphosphinigsaures Kupfer

entstand beim Fällen des neutralen Kaliumsalzes der Säure mit Kupfersulfat, welches mit Kupferkarbonat längere Zeit gekocht worden war, als fast weisser und nur schwach blau gefärbter Niederschlag. Doch nachdem derselbe abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und auf der Thonplatte getrocknet wurde, nahm derselbe unter intensiverer Blaufärbung Sauerstoff auf und ging, wie die Analyse ergab, in das saure pseudocumylphosphinsaure Kupfer über.

0,1477 gr ergaben 0,0250 gr CuO.

	Berechnet für $(C_9H_{11}PO_3H)_2Cu$:	Gefunden:
Cu	13,66	13,51%

Versetzt man die Mutterlauge mit dem gleichen Volumen Alkohol, so scheiden sich nach einigem Stehen hellblaue Krystallnädelchen ab, die sich beim Trocknen an der Luft dunkler blau färben und ebenfalls in das saure phosphinsaure Salz übergehen, indem sie einen seidenartigen Glanz annehmen.

0,2120 gr Substanz ergaben 0,0361 gr CuO, entsprechend 13,60% Cu.

Ein Silbersalz lässt sich wegen der reduzirenden Eigenschaft der Säure nicht erhalten, indem beim Zusatz von Silbernitrat zum neutralen Kaliumsalz der Säure zwar zuerst ein flockiger, weisser Niederschlag entsteht, der sich aber schnell, besonders beim Erhitzen, dunkel färbt und sich in Salpetersäure löst.

Pseudocumylphosphinigsaures Phenylhydrazin.

$C_9H_{11}PO_2H_2 \cdot C_6H_5NH — NH_2$.

Löst man die Säure in Alkohol und giebt Phenylhydrazin, jedoch nicht im Ueberschuss hinzu, so fällt nach kurzer Zeit das Salz in seidenglänzenden weissen Nädelchen aus. Es wurde mit wenig Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

0,2012 gr. Substanz ergaben 0,02392 gr N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,71	11,89 %

Das Salz schmilzt bei 180°, ist schwer löslich in kaltem Wasser (100 Th. lösen bei 27° nur 0,25 Th. desselben), leicht in kochendem Wasser, Alkohol, Aether.

Pseudocumylphosphinsäure.

$C_6H_2(CH_3)_3PO(OH)_2$.

Diese Säure entsteht aus dem Tetrachlorphosphin $C_6H_2\frac{(CH_3)_3}{PCl_4}$ durch Eintragen desselben in Wasser. Es bildet sich dabei, besonders wenn etwas erhitzt wird, zunächst das Oxychlorid, welches als schwere, ölige Flüssigkeit zu Boden sinkt und erst bei weiterem Erhitzen unter Bildung der Phosphinsäure sich zersetzt. Das Tetrachlorid muss frei von anhängen-

dem Chlor sein, da sonst leicht gechlortes Pseudocumol abgespalten und ein Theil zersetzt wird. Es ist dann schwer, die Säure rein zu erhalten.

Am einfachsten und am besten rein zu erhalten ist die Phosphinsäure aus dem leicht rein zu bekommenden festen Oxychlorid durch Zersetzung desselben mit Wasser. Man kocht dasselbe mit Wasser einige Zeit, es geht in Lösung und beim Erkalten krystallisirt die Säure in grossen, rein weissen Nadeln aus. Dieselben werden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, um die Salzsäure zu entfernen, und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Durch Eindampfen der Mutterlauge, Verjagen der Salzsäure und Umkrystallisiren des erhaltenen Produktes sind noch weitere Mengen der Säure zu gewinnen.

0,2700 gr der Verbindung gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5333 gr CO_2 und 0,1626 gr H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}PO(OH)_2$:	Gefunden:
C	54,00	53,86 %
H	6,50	6,69 „

Die Pseudocumylphosphinsäure bildet glänzende, weisse Blättchen von lebhaftem Glanze, oder beim langsamen Auskrystallisiren farblose lange Nadeln. Diese Krystalle haben leider unvollkommen ausgebildete Flächen, weshalb eine krystallographische Messung unmöglich war. Jedoch konnte durch ihr optisches Verhalten ihre Zugehörigkeit zum rhombischen Systeme bestimmt werden.

Die Säure schmilzt bei 212°, sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, besser in heissem, leicht aber in verdünntem Alkohol. 100 Th. Wasser lösen bei 19° 0,8213 Th. und bei 97° 2,5500 Th. der Säure. In Benzol ist sie unlöslich.

Brom spaltet die Säure bei Gegenwart von Wasser in bromirtes Pseudocumol und Phosphorsäure, es entsteht vorzugsweise das bei 226° schmelzende Tribrompseudocumol neben unveränderter Phosphinsäure.

Die Säure ist eine starke, zweibasische Säure, die neutrale und saure Salze liefert, aber nicht zur Bildung übersaurer Salze, im Gegensatze zur p-Tolylphosphinsäure, befähigt ist.

Saures pseudocumylphosphinsaures Kalium.

$C_9H_{11}PO_3HK$.

Dieses Salz entsteht, wenn eine mit Kalilauge neutralisirte Lösung der Säure noch mit einem Ueberschuss von Säure versetzt wird und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Um das Salz von dem mitentstehenden, neutralen Salze zu reinigen, wird der Rückstand mit Alkohol extrahirt, in welchem letzteres leicht löslich, das saure Salz hingegen unlöslich ist. Nach dem Trocknen an der Luft erhält man alsdann das Salz als schön weisse, verfilzte feine Nädelchen. 0,3890 gr der bei 105° getrockneten Verbindung lieferten 0,3923 gr K_2PtCl_6.

	Berechnet für $C_9H_{11}PO_3HK$:	Gefunden:
K	16,38	16,22 %.

Saures pseudocumylphosphinsaures Baryum

$(C_9H_{11}PO_2HO)_2Ba$

wird durch Kochen einer Lösung der Säure mit Baryumkarbonat, Abfiltriren des überschüssigen Baryumkarbonats und Eindampfen der Lösung erhalten.

Um dasselbe von einem mitfallenden, neutralen Salze zu trennen, wurde der Rückstand wiederholt längere Zeit mit kleinen Mengen Essigsäure digerirt, abfiltrirt, gewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene Salz bildete schöne, weisse, glänzende Nädelchen, welche ziemlich schwer in Wasser löslich sind. Die Analyse ergab immer einen um 1—2 % zu hohen Baryumgehalt, weil eine vollkommene Trennung des sauren und neutralen Salzes nicht zu erreichen war.

Saures pseudocumylphosphinsaures Nickel.

$(C_9H_{11}PO_2HO)_2Ni + 4H_2O$.

Dasselbe bildet sich durch Digeriren einer wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Nickelkarbonat und Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade als schönglänzende, hellgrüne Blättchen, welche an der Luft getrocknet wurden.

0,3769 gr des Salzes verloren beim Trocknen bei 110° 0,0507 gr H_2O und gaben 0,0523 gr NiO.

Berechnet für $(C_9H_{11}PO_3H)_2Ni + 4H_2O$:		Gefunden:
Ni	11,15	10,91%
H_2O . . .	13,61	13,45 „

Neutrales pseudocumylphosphinsaures Silber.

$C_9H_{11}PO(OAg)_2$.

Durch Lösen der Säure in Ammoniak und Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks wurde eine neutrale Lösung des Ammoniumsalzes erhalten, die mit Silbernitrat gefällt wurde.

Es entstand ein weisser, käsiger Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Waschen mit Wasser, zunächst auf Thonplatten im Dunkeln, dann bei 100° getrocknet wurde. Er bildete alsdann ein weisses, mit schwachgelbem Stiche versehenes Pulver, welches nun viel lichtbeständiger ist, wie der noch feuchte Niederschlag.

Berechnet für $C_9H_{11}PO_3Ag_2$:		Gefunden:
Ag	50,94	50,41%

0,2163 gr des Salzes ergaben 0,1450 gr AgCl.

In Ammoniak ist es löslich, mit Salpetersäure entsteht eine klare Lösung.

Phosphinopseudocumol.

$$C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_3\\PO_2\end{matrix}.$$

Analog, wie Michaelis und Landmann durch Einwirkung von Phosphenylsäure auf Phosphenyloxychlorid das Phosphenylsäureanhydrid $C_6H_5PO_2$ dargestellt haben, wurde versucht, durch Einwirkung von Pseudocumylphosphinsäure auf Pseudocumylphosphoroxychlorid das Anhydrid der Pseudocumylphosphinsäure darzustellen, da sie in folgender Weise reagiren konnten:

$$C_9H_{11}PO(OH)_2 + C_9H_{11}POCl_2 = 2C_9H_{11}PO_2 + 2HCl.$$

Zu dem Zwecke wurden 2 gr der feingepulverten, getrockneten Säure mit der etwa fünffachen Menge trocknen Benzols übergossen und 2,4 gr des festen Oxychlorids (2,37 gr ist die theoretische Menge) hinzugegeben und am Rückflusskühler erwärmt. Sogleich trat Salzsäureentwicklung ein, und die in Benzol absolut unlösliche Säure ging in Lösung, während das Oxychlorid direkt gelöst wurde. Nachdem noch einige Zeit bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gekocht worden war, wurde das Benzol abdestillirt und die im Kölbchen restirende weisse Masse noch 2 Stunden im Oelbade auf 150° erhitzt. Ein Schmelzen trat nicht ein, sondern nur eine leichte Bräunung. Nach dem Erkalten wurde dreimal mit kaltem Benzol abgespült, wodurch das überschüssige Oxychlorid in Lösung ging, darauf der Kolbeninhalt durch Erhitzen am Rückflusskühler in Benzol gelöst, das Kölbchen mit Chlorcalciumrohr versehen und erkalten gelassen.

Es schieden sich alsdann wohlausgebildete kleine Prismen ab, die an den Wandungen des Gefässes ziemlich fest hafteten. Die Mutterlauge wurde abgegossen, und der Kolben dreimal unter gleichzeitigem Erhitzen im Wasserbade zur Entfernung des anhaftenden Benzols evacuirt, wobei die Vorsicht gebraucht wurde, nur immer trockne Luft in das Kölbchen gelangen zu lassen.

Die so erhaltene, weisse, krystallinische Masse löste sich nun leicht von den Wandungen des Gefässes ab, sie kam in ein verschliessbares Gläschen und wurde drei Tage lang im stark evacuirten Exsikkator über Schwefelsäure und neben Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Die Analyse ergab alsdann die für das Pseudocumylphosphinsäureanhydrid stimmenden Zahlen:

0,6854 gr Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 1,4871 gr CO_2 und 0,3783 gr H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}PO_2$:	Gefunden:
C	59,34	59,16 %
H	6,04	6,13 „

Wie erneute Versuche ergaben, war das Erhitzen des Rück-

standes nach dem Abdestilliren des Benzols auf 150° nicht nöthig; das Anhydrid krystallisirt aus dem Benzol nach dem Austreiben der Salzsäure durch einhalbstündiges Erhitzen am Rückflusskühler aus und kann leicht durch Abgiessen der Mutterlauge, welche die geringen Mengen überschüssigen Oxychlorids enthält, Waschen mit kaltem Benzol u s.w. rein erhalten werden.

Es ist ferner vortheilhaft, einen geringen Ueberschuss an Oxychlorid zu nehmen, damit sämmtliche, in Benzol unlösliche Säure verbraucht und eine Filtration der Lösung vermieden wird.

Das Pseudocumylphosphinsäureanhydrid ist ein weisser krystallinischer Körper, dessen Schmelzpunkt bei 216° liegt, also um 4° höher, wie derjenige der Säure. In kaltem Benzol ist er wenig löslich, leicht jedoch in heissem, ebenso in Chloroform. Unlöslich ist er ferner in Petroläther, welcher denselben auch aus seinen Lösungen ausfällt.

Löst man das Anhydrid in Chloroform und fügt einige Tropfen Wasser hinzu, so fällt die Phosphinsäure beim Schütteln als weisser Niederschlag aus. Das Anhydrid besitzt ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen, die Krystalle stellen zwar sehr kleine, aber vollkommen ausgebildete, schiefrhombische Blättchen dar.

An der Luft ist das Anhydrid ziemlich beständig; es verändert sich sogar beim direkten Stehen neben Wasser unter einer Glocke nur sehr langsam.

Ein Versuch mit einer abgewogenen Menge ergab, dass nach einer Stunde das Gewicht noch nicht zugenommen hatte, nach weiteren drei Stunden betrug die Zunahme 6,4% der theoretischen, zur Ueberführung in die Säure nöthigen Wassermenge, nach dreizehn Stunden 23,3%.

Erst beim Uebergiessen mit Wasser, Umrühren und Verdampfen des überschüssigen Wassers wurde die theoretische Zunahme unter Bildung der Pseudocumylphosphinsäure erreicht.

Es entspricht also das Pseudocumylphosphinsäureanhydrid einem Nitropseudocumol, in welchem Stickstoff gegen Phosphor ausgetauscht ist. Da diese Phosphinsäureanhydride eine wohlcharakterisirte Körperklasse bilden, so ist es angenehm, sie mit einem gemeinsamen Namen zu umfassen.

Als solcher dürfte sich die Bezeichnung als Phosphinobenzole empfehlen, es wäre mithin das Pseudocumylphosphinsäureanhydrid das Phosphinopseudocumol, das Phosphenylsäureanhydrid das Phosphinobenzol zu benennen..

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pseudocumylphosphinsäure.

Es liegt der Gedanke nahe, dass Phosphorpentachlorid in der Weise auf Phosphinsäuren einwirken wird, dass unter Abspaltung von Salzsäure und Phosphoroxychlorid sich ebenfalls Phosphinobenzole bilden werden, z. B. für das Phosphinopseudocumol nach der Gleichung:

$$C_9H_{11}PO(OH)_2 + PCl_5 = C_9H_{11}PO_2 + POCl_3 + 2HCl$$

Es kann hierbei das Phosphorpentachlorid entweder direkt H_2O abspaltend wirken, oder es bildet zuerst mit einem Theil der Säure das Oxychlorid, welches dann in analoger Weise, wie oben beschrieben, auf die Säure reagiren wird:

$$C_9H_{11}PO(OH)_2 + 2PCl_5 = C_9H_{11}POCl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$$

$$C_9H_{11}PO(OH)_2 + C_9H_{11}POCl_2 = 2C_9H_{11}PO_2 + 2HCl$$

Zu dem Zwecke wurden 2 gr der trocknen, gepulverten Säure mit etwa der fünf- bis siebenfachen Menge trocknen Benzols übergossen, und 2,14 gr PCl_5 (2,085 ist die theoretische Menge) hinzugegeben und am Rückflusskühler erwärmt. Es trat schnell Lösung der Säure unter Entweichen von Salzsäuredämpfen ein, das Erhitzen wurde noch so lange fortgesetzt, bis dieses aufgehört hatte.

Beim Erkalten schieden sich alsdann farblose Krystalle in reichlicher Menge an den Wandungen des Kölbchens ab, die sich ihrem Aussehen und Verhalten nach als identisch mit den durch die Einwirkung von Oxychlorid auf die Säure erhaltenen erwiesen.

Sie wurden durch Abgiessen der Mutterlauge, Abwaschen mit kaltem Benzol, Evacuiren des Kölbchens unter gleichzeitigem Erhitzen im Wasserbade rein erhalten und vor der Analyse noch im stark evacuirten Exsikkator über Schwefelsäure neben Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0,3763 gr Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,8188 gr CO_2 und 0,2070 gr H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}PO_2$:	Gefunden:
C	59,34	59,34 %
H	6,04	6,11

Das zur Verwendung gelangende Phosphorpentachlorid muss rein sein, damit möglichst genau die theoretische Menge abgewogen werden kann.

Es wurde deshalb das käufliche nochmals im Chlorstrom umsublimirt, das Sublimat im Chlorstrom erkalten gelassen und das Chlor durch trockne Kohlensäure entfernt.

Ein Kontrollversuch ergab, dass Phosphorpentachlorid auf Benzol keine Einwirkung ausübt.

Die Ausbeute ist fast quantitativ, indem auch aus der Mutterlauge durch Einengen derselben noch weitere Mengen der Verbindung erhalten werden können. —

Um die weitere Anwendbarkeit dieser Darstellungsmethode der Phosphinobenzole: „Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phosphinsäuren“ zu untersuchen, wurden Versuche mit *o*-m-Xylylphosphinsäure und p-Tolylphosphinsäure unternommen.

Leider gelang auf diesem Wege die Darstellung der Phosphinoverbindungen des Xylols und Toluols nicht.

Es trat zwar bei beiden beim Hinzugeben des Phosphorpentachlorids zu den mit Benzol übergossenen Phosphinsäuren schon in der Kälte schnell Lösung der Säuren unter lebhafter Salzsäureentwicklung ein, allein es erfolgte keine Krystallisation beim Abkühlen der durch Erwärmen am Rückflusskühler von Salzsäure befreiten Lösung. Ebenso wenig konnte eine Krystallisation durch Gefrierenlassen und nachheriges Aufthauen des Benzols erzielt werden.

Beim Verdünnen der Benzollösung mit wasserfreiem Petroläther wurde eine schleimige Masse abgeschieden, die beim Reiben mit einem Glasstab und nach mehrmaligem Abwaschen mit Petroläther zwar fest wurde, sich aber noch stark chlorhaltig erwies und bei der Analyse keine stimmenden Zahlen ergab.

Auch ein nochmaliges Umkrystallisiren der mit Petroläther gefällten Masse aus Benzol führte zu keinem bessern Resultat.

Der Grund des Nichtgelingens dieser Darstellungen mag darin liegen, dass das Phosphinopseudocumol ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzt, welches aber den niederen Homologen abgeht.

Dagegen gelang die Darstellung des Phosphinotoluols leicht durch Einwirkung von Oxychlorid auf Säure.

Phosphinotoluol.

$C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 & 1. \\ PO_2 & 4. \end{matrix}$

Zur Darstellung wurden 1.58 gr der p- Tolylphosphinsäure mit wenig Benzol übergossen und 1,92 gr des flüssigen p-Tolylphosphoroxychlorids hinzugegeben.

Es zeigte sich alsdann in der Kälte keine Einwirkung, beim Erwärmen trat jedoch schnell Lösung der Säure unter Salzsäureentwicklung ein.

Das Benzol wurde abdestillirt, es restirte ein glasiger Rückstand, der mit kaltem Benzol abgewaschen und in wenig heissem Benzol gelöst wurde.

Da beim Erkalten keine Krystallisation eintrat, wurde das Benzol zum Gefrieren gebracht, und nun beim Aufthauen eine ungelöst bleibende, weisse Krystallmasse erhalten, welche nach dem Abgiessen der Mutterlauge mit trocknem Petroläther abgewaschen, im Vacuum auf dem Wasserbade von diesem befreit und hierauf im evacuirten Exsikkator über Schwefelsäure neben Phosphorsäureanhydrid und Paraffin drei Tage lang getrocknet wurde.

Aus der Mutterlauge wurden durch Fällen mit Petroläther noch weitere Mengen der Substanz gewonnen.

0,2354 gr der Verbindung gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4689 gr CO_2 und 0,1004 gr H_2O.

	Berechnet für $C_7H_7PO_2$:	Gefunden:
C . . .	54,54	54, 32 %
H . . .	4,55	4, 74 „

Das Phosphinoparatotuol ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei 101° schmilzt. Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther. Mit Wasser zusammengebracht, giebt es wieder die bei 189° schmelzende p- Tolylphosphinsäure. Es ist bedeutend hygroscopischer, wie das Phosphinopseudocumol. Ein Versuch zeigte, dass dasselbe beim Stehen neben Wasser nach einer Stunde schon 29% der zur Ueberführung in die Säure nöthigen theoretischen Wassermenge angesogen hatte, nach weiteren drei Stunden betrug die Zunahme 53%.

Pseudocumylphosphin.

$$C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_2\\PH_2\end{matrix}$$

Die Darstellung des Phosphins geschah durch trockne Destillation der pseudocumylphosphinigen Säure nach der Reaktion:

$$3\,C_9H_{11}PO_2H_2 = 2\,C_9H_{11}PO(OH)_2 + C_9H_{11}PH_2.$$

Zu dem Zwecke wurden 30 gr des reinen Pseudocumylphosphorchlorürs mit Wasser zersetzt, die ausgeschiedene Säure in Alkohol gelöst, und die Lösung direkt der Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen. Solange noch Alkohol überging, schäumte dieselbe sehr stark, was durch ein in den Kolben gebrachtes Stück Bimsstein gemindert wurde. Nach dem Abdestilliren des Alkohols trat bei weiterem Erhitzen bei ca. 120° eine lebhafte Reaktion ein, der grösste Theil des Phosphins ging nun unter schnellem Steigen des Thermometers auf 200° von selbst über. Zum Schlusse wurde wieder etwas erwärmt.

Das übergegangene Destillat wurde alsdann durch zwölfstündiges Stehen mit geschmolzenem kohlensaurem Kalium getrocknet, dieses, da es zu einem Pulver auseinandergefallen war, in einer Kohlensäure-Atmosphäre abfiltrirt, und das Filtrat im Kohlensäurestrom fraktionirt. Zunächst ging Pseudocumol über, welches durch Ueberhitzung bei der Darstellung ab-

gespaltet sein mag, dann stieg das Thermometer schnell auf 200°, und destillirte nun bei 214°—218° das Phosphin. Dasselbe wurde nochmals destillirt und ergab eine Ausbeute von 3 gr reiner Verbindung.

0,2209 gr Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5802 gr CO_2 und 0,1763 gr H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}PH_2$:	Gefunden:
C . . .	71,06	71,62%
H . . .	8,55	8,86 „

Das Pseudocumylphosphin ist eine wasserhelle Flüssigkeit von betäubendem, widerwärtigem Geruche, der jedoch lange nicht mehr so furchtbar ist, wie derjenige des Phenyl- und Tolylphosphins. An der Luft geht es unter starker Wärmeentwicklung durch Sauerstoffaufnahme in die phosphinige Säure über. Die Wärmeentwicklung ist so stark, dass selbst bei einer sehr kleinen Probe ein hineingehaltenes Thermometer schnell bis auf 120° stieg. In ganz konzentrieter, rauchender Salzsäure schien sich das Phosphin nur sehr wenig zu lösen. Doch als dem Gemisch beider eine konzentrirte Platinchlorid-Lösung zugegeben wurde, fiel ein gelber, voluminöser Niederschlag aus, der sich als das salzsaure Platinchlorid-Doppelsalz erwies. Er wurde auf Glaswolle abfiltrirt und auf einen Thonteller im Vacuum über Natronkalk getrocknet.

0,1251 gr Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0347 gr Pt.

	Berechnet für $[C_9H_{11}PH_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	27,51	27,77%

Das Salz bildet ein gelbbraunes Pulver.

Diäthylpseudocumylphosphin.

$C_9H_{11}P(C_2H_5)_2$.

Gemäss der Reaktion:

$$C_9H_{11}PCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_9H_{11}P(C_2H_5)_2 + ZnCl_2$$

wurden behufs Darstellungung der Verbindung 10 gr Zinkäthyl in trocknem Aether gelöst, und nach und nach eine ätherische

Lösung von 18 gr (etwas weniger, wie die theoretische Menge) Pseudocumylphosphorchlorür hinzugegeben. In das Gefäss wurde Kohlensäure eingeleitet.

Der Aether wurde darauf abdestillirt, es restirte eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Letztere wurde unter fortwährendem Einleiten von Wasserstoff und unter Abkühlen zunächst mit Wasser, dann weiter mit Natronlauge übersättigt, bis sich der ausgeschiedene Niederschlag wieder gelöst hatte, und nun das gebildete Phosphin mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Kohlensäurestrom wurde das restirende Phosphin zwölf Stunden mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet und hierauf fraktionirt.

0,2046 gr der Verbindung ergaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5615 gr CO_2 und 0,1875 gr H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}P(C_2H_5)_2$:	Gefunden:
C . . .	75,00	74,84 %
H . . .	10,10	10,14 „

Das Diäthylpseudocumylphosphin ist eine penetrantriechende, farblose bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 274—275°. An der Luft oxydirt dieselbe sich nicht, weshalb ihr Geruch auch ein lange anhaltender ist. In konzentrirter Salzsäure löst sie sich unter Erwärmen auf.

Beim Versetzen dieser Lösung mit Platinchlorid entstand ein gelber Niederschlag, der sich in der überschüssigen Salzsäure wieder mit rother Farbe löste. Beim Verdunsten dieser rothen Flüssigkeit über Natronkalk im Vacuum schied sich das Platinchlorid-Doppelsalz der Base in rothen Krystallen ab. Dieselben wurden mit Salzsäure gewaschen und über Natronkalk getrocknet. 0,2325 gr des Salzes ergaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0560 gr Pt.

	Berechnet für $[C_9H_{11}P(C_2H_5)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	23,79	24,07 %

Methyldiäthylpseudocumylphosphoniumjodid.
$C_9H_{11}P(C_2H_5)_2CH_3J$.

Während das Diäthylphenylphosphin sich nur träge mit Jodmethyl verbindet, bilden die höheren Homologen leicht die betreffenden Jodphosphonium-Verbindungen [1]). Auch das Diäthylpseudocumylphosphin reagirt in unverdünntem Zustande äusserst heftig mit Jodmethyl.

Zur Darstellung obiger Verbindung wurde das Phosphin in Aether gelöst und mit einem Ueberschuss von Jodmethyl versetzt. Nach mehrstündigem Stehen war ein weisses, krystallinisches Pulver ausgefallen, welches abfiltrirt, mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen an der Luft theils aus Wasser, theils aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

0.3103 gr Substanz gaben 0.2077 gr AgJ.

	Berechnet für $C_9H_{11}P(C_2H_5)_2CH_3J$:	Gefunden:
J	36,27	36,16 %

Die Phosphoniumjodid-Verbindung bildet glänzende, weisse, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkte 160°. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether.

Versuche zur Darstellung des Phosphopseudocumols.
$C_9H_{11} - P = P - C_9H_{11}$.

Michaelis und Köhler [2]) haben durch Einwirkung von Phenylphosphin auf Phosphenylchlorid nach der Reaktion:

$C_6H_5PH_2 + C_6H_5PCl_2 = C_6H_5P = PC_6H_5 + 2HCl$

das Phosphobenzol als ein schwachgelbes, bei 150° schmelzendes Pulver erhalten, welches sich an der Luft langsam oxydirt. Es entspricht diese Verbindung dem Azobenzol,

Mittelst der gleichen Reaktion wurde auch das Phosphopseudocumol aus Pseudocumylphosphorchlorür und Pseudocumylphosphin gewonnen, jedoch liess sich die Verbindung leider

[1]) Czimatis, B. 15. 2016.
[2]) B. 10. 812.

wegen ihrer ausserordentlich grossen Oxydationsfähigkeit an der Luft nicht isoliren.

Das Phosphin wurde in einer Kohlensäureatmosphäre tropfenweise mit einem geringen Ueberschuss an Chlorphosphin versetzt, es entwich Sälzsäure unter schwacher Erwärmung das Gefässes. Zum Schlusse wurde noch auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die restirende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit trocknem Petroläther versetzt; die Verbindung schied sich alsdann als eine weisse, flockige Masse ab. Die Isolirung dieser flockigen Masse gelang leider nicht, selbst beim Arbeiten in einer Kohlensäureatmosphäre zerfloss dieselbe beim Abfiltriren unter Einwirkung geringer Mengen Luft und Feuchtigkeit zu einer klebrigen Masse, dabei in' Pseudocumylphosphin- und -phosphinige Säure übergehend.

Auch Natrium wirkt auf in Benzol gelöstes Pseudocumylphosphorchlorür unter Bildung des Phosphopseudocumols ein:

$$2\,C_9H_{11}PCl_2 + 4\,Na = (C_9H_{11})_2P_2 + 4\,NaCl,$$

allein auch hier war die Verbindung ebensowenig rein zu isoliren, sie oxydirte sich zu denselben Produkten (Ps.-phosphin- und -phosphiniger Säure), wie oben.

Pseudocumylphosphinphenylhydrazon.

$$C_6H_6 - NH - N = P - C_9H_{11}.$$

Pseudocumylchlorphosphin und Phenylhydrazin reagiren in der Weise mit einander, dass sich unter Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin ein Molekül Phenylhydrazin die freigewordenen Valenzen des Phosphors bindet:

$$C_9H_{11}PCl_2 + 3\,C_6H_5NH - NH_2 =$$
$$C_9H_{11}P = N - NH - C_6H_5 + 2\,(C_6H_5N_2H_3 - HCl).$$

Zur Ausführung der Reaktion wurden 12,3 gr Phenylhydrazin in Aether gelöst, und nach und nach unter Abkühlen die ätherische Lösung von 8,4 gr Pseudocumylphosphorchlorür hinzugegeben. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin aus, der nach einigem Stehen der Flüssigkeit behufs vollständiger Abscheidung des salzsauren

Phenylhydrazins abfiltrirt und mit Aether gewaschen wurde. Die ätherische Lösung schied beim Verdunsten eine schwachgelb gefärbte Krystallmasse ab, die aus viel Essigäther umkrystallisirt wurde. Die Analyse ergab als ihre Zusammensetzung die Formel:

$$C_9H_{11}P = N - NH - C_6H_5.$$

0,2256 gr ergaben beim Verbrennen mit Bleichromat und saurem, chromsaurem Kalium 0,5794 gr CO_2 und 0,1371 gr H_2O.

0.2349 gr der Verbindung lieferten 0.0261 gr Stickstoff.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}PN_2$:	Gefunden:
C	70,31	70,04 %
H	6,64	6,75 „
N	10,94	11,11 „

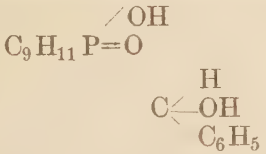
Das Pseudocumylphosphinphenylhydrazon bildet ein leichtes, weisses Pulver, welches unter der Lupe sich als aus äusserst feinen kleinen Nädelchen bestehend erweist. Es schmilzt bei 175° unter Zersetzung. Es ist ziemlich löslich in Essigäther, Chloroform, schwer in Aether, wenn einmal daraus ausgeschieden, unlöslich in Wasser.

Die essigätherische Lösung bräunt sich beim Verdunsten an der Luft unter Bildung eines gelben, zähen Harzes. Aus dem nur schwer auszuwaschenden Niederschlage des salzsauren Phenylhydrazins lassen sich weitere Mengen der Verbindung durch Behandeln desselben nach dem Trocknen mit Wasser gewinnen, wobei letztere ungelöst zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus Essigäther direkt rein gewonnen wird.

Durch Kochen mit Alkalien wird das Hydrazon in Pseudocumylphosphinige-Säure und freies Phenylhydrazin, durch Erhitzen mit Säuren ebenfalls in die phosphinige Säure und das entsprechende Salz des Phenylhydrazins zerlegt, wie durch den Schmelzpunkt der entstandenen Säure und durch die Reduktion von Fehling'scher Lösung mittelst der Filtrate nachgewiesen wurde.

Condensation von Pseudocumylphosphorchlorür mit Benzaldehyd.

Die Hoffnung, nach Analogie der von Michaelis und Holle dargestellten Oxybenzylphenylphosphinsäure durch Mischen von 1 Molekül Pseudocumylphosphorchlorür mit 1 Molekül Benzaldehyd und Eintragen des Gemisches in verdünnte Natronlauge eine Oxybenzylpseudocumylphosphinsäure



zu erhalten, verwirklichte sich nicht.

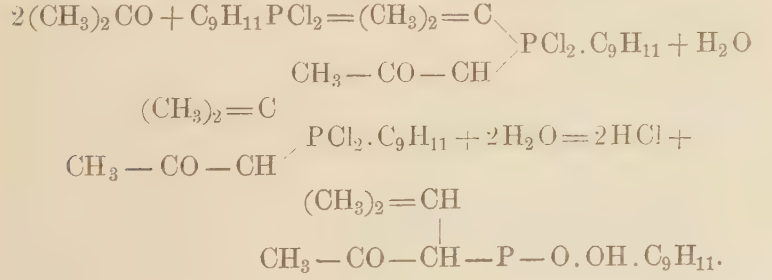
Die unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommenen Versuche ergaben als Endresultat immer die pseudocumylphosphinige Säure.

Auch eine direkte Einwirkung von phosphiniger Säure auf Benzaldehyd lieferte kein Ergebniss.

Die Säure löste sich zwar in dem Aldehyd auf, wurde aber, selbst bei längerem Kochen am Rückflusskühler, nicht verändert.

Condensation von Pseudocumylphosphorchlorür mit Aceton.

Wie Michaelis durch Condensation von Phosphenylchlorid mit Aceton eine Diacetonphenylphosphinsäure erhalten hat, wurde auf dieselbe Weise die Darstellung einer Diacetonpseudocumylphosphinsäure nach der Reaktion versucht:



Allein auch diese Condensation hatte ein negatives Ergebniss, als Endprodukt wurde die pseudocumylphosphinige Säure zurückgewonnen.

Es scheint demnach, als ob diese Condensationen nur bei den niederen Homologen möglich sind; bei den Xylylphosphor-Verbindungen sind sie ebenfalls nicht zu erhalten gewesen.

Oxydationsprodukte der Phosphinsäure.

Xylophosphinsäure.

$$C_6H_2(CH_3)_2\begin{matrix}COOH\\PO(OH)_2\end{matrix}$$

Analog, wie Michaelis und Paneck die Benzophosphinsäure und Weller die Toluphosphinsäure durch Oxydation der Methyl-Gruppe der Tolyl- resp. Xylylphosphinsäuren erhalten haben, wurde auch bei der Pseudocumylphosphinsäure die Oxydation einer und mehrerer Methyl-Gruppen versucht und in ersterem Falle eine Säure erhalten, die in analoger Weise als Xylophosphinsäure zu bezeichnen ist.

Behufs Ausführung der Oxydation wurde 1 Molekül Pseudocumylphosphinsäure (5 gr) in überschüssigem Kaliumhydroxyd gelöst, die zu ungefähr 1 Liter verdünnte Lösung auf 60°—70° erwärmt, und nach und nach 2 Moleküle übermangansauren Kaliums (7,9 gr) in Lösung nach dem jedesmaligen Entfärben hinzugegeben. Nach 24 Stunden war die Oxydation vollendet, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft.

Der trockne Rückstand wurde hierauf mit konzentrirter Salzsäure zu einem Brei angerührt, und dem hierdurch entstandenen Gemisch von Chlorkalium und freier Säure letztere

durch ein Gemisch von 2 Th. absolutem Alkohol und 1 Th. absolutem Aether entzogen.

Das alkoholisch-ätherische Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand darauf noch mehrere Male mit Wasser übergossen und eingedampft, wodurch sowohl die Salzsäure entfernt, als auch ein durch die Gegenwart der konzentrirten Salzsäure und des Alkohols gebildeter Säureester zerstört wurde.

Nach dieser Behandlung restirte die Xylophosphinsäure als eine pulverige, schwachgelb gefärbte Masse. Sie wurde zunächst mit Aether ausgezogen, wobei sich die gelbe Färbung verlor, und aus heissem Wasser umkrystallirt.

Der gelbgefärbte ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten einen gelben, dickflüssigen Rückstand, der wahrscheinlich ein noch nicht zersetzter Säureester war; er lieferte beim Behandeln mit Ammoniak das Ammoniumsalz der Säure, dessen klare Lösung nach dem Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks und Filtration zur Darstellung des Silbersalzes der Säure verwandt wurde.

0,2876 gr der Verbindung lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4942 gr CO_2 und 0,1304 gr H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}PO_5$:	Gefunden:
C	46,96	46,86 %
H	4,78	5,03 „

Die Xylophosphinsäure bildet ein weisses, lockeres Pulver, ohne krystallinische Eigenschaften. In kaltem Wasser ist sie nicht besonders löslich, leicht aber in heissem Wasser, Alkohol, unlöslich in Aether. Aus heissen, wässrigen Lösungen fällt sie beim Erkalten als Pulver aus, mit Alkohol verschmiert sie.

Sie schmilzt bei 258° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in Metaphosphorsäure und Xylylsäure:

$$C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_2\\ PO(OH)_2\end{matrix}^{COOH} = C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\end{matrix}^{COOH} + HPO_3$$

Jedoch tritt bei der trocknen Destillation gleichzeitig theilweise Verkohlung ein, und entweicht ein flüssiger Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Xylol.

Zur Nachweisung und Erkennung der entstandenen Xylylsäure wurde das Destillationsprodukt, eine durch eine gelbe Flüssigkeit gefärbte, krystallinische Masse, in Natronlauge gelöst und mit Aether ausgeschüttelt, um die anhaftenden Kohlenwasserstoffe zu entfernen; darauf nach dem Ansäuren mit Salzsäure der Lösung die Xylylsäure mit Aether entzogen. Die nach dem Verdunsten des Aethers restirende Säure wurde alsdann nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, und als die bei 126° schmelzende gewöhnliche Xylylsäure

$$C_6H_3\begin{matrix}COOH\ 1.\\(CH_3)_2\ 2.\ 4\end{matrix}$$

erkannt.

Mithin kommt der Xylophosphinsäure auch folgende Stellung zu:

$$C_6H_2\begin{matrix}COOH & 1\\(CH_3)_2 & 2.\ 4\\PO(OH)_2 & 5.\end{matrix}$$

Dem kohligen Rückstand konnte leicht durch Wasser die Metaphosphorsäure entzogen werden. Durch Aufkochen dieser Lösung mit Salpetersäure und Versetzen mit Molybdänlösung entstand sofort der bekannte gelbe Niederschlag.

Xylophosphinsaures Silber.

$$C_6H_2\begin{matrix}COO\,Ag\\(CH_3)_2\\PO(OAg)_2\ .\end{matrix}$$

Als dreibasische Säure bildet die Säure ein Silbersalz, welches durch Wechselzersetzung der neutralen, wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten wird. Letzterer wurde im Dunkeln auf poröser Thonplatte getrocknet.

0,5895 gr des Salzes ergaben 0,4580 gr AgCl.

	Berechnet für $C_9H_8PO_5Ag_3$:	Gefunden:
Ag . . .	58,80	58,48%

Das Salz ist lichtempfindlich, leicht löslich in Ammoniak; mit Salpetersäure giebt es eine klare Lösung.

Methylphtalophosphinsäure.

$$C_6H_2(CH_3)\begin{matrix}(COOH)_2\\PO(OH)_2\end{matrix}$$

Vorstehende Säure wurde durch die Oxydation zweier Methyl-Gruppen der Pseudocumylphosphinsäure erhalten.

Die Ausführung der Oxydation geschah, wie bei der Xylophosphinsäure beschrieben, mit 5 gr der Phosphinsäure (1 Mol.) und 15.8 gr übermangansauren Kaliums (4 Mol.).

Die Flüssigkeit musste jedoch nach dem Eintragen der ersten Hälfte des Permanganats auf dem kochenden Wasserbade behufs weiterer Einwirkung desselben erhitzt werden, was mehrere Tage in Anspruch nahm.

Das auf ein kleines Volumen eingeengte klare Filtrat wurde mit Salzsäure zersetzt, die Flüssigkeit eingedampft, und der trockne Rückstand zur Entfernung der Salzsäure einige Male mit Wasser aufgenommen und zur Trockne verdampft. Dem restirenden Gemisch von Chlorkalium und freier Säure wurde letztere durch eine Mischung von 2 Th. absolutem Alkohol und 1 Th. absolutem Aether entzogen; sie hinterblieb nach dem Abdunsten des Aethers und Alkohols als eine dicke, gelbgefärbte Flüssigkeit.

Da sie nicht in festem Zustand zu erhalten war, wurde sie in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Wechselzersetzung mit Silbernitrat das Silbersalz der Säure dargestellt.

Die ersten Mengen des ausfallenden Niederschlags wurden durch Filtration vom Hauptteile der Lösung getrennt, sie waren schmutziggelb gefärbt. Das von aus dem Filtrate ausgefällte Silbersalz hatte eine reine weisse Farbe, es wurde aufgerührt, mit Wasser gewaschen, auf porösem Tonplatte im Dunkeln und nachher noch bei 105° getrocknet. Es bildet alsdann ein schwach gelb gefärbtes, weisses Pulver.

0,1865 gr des Salzes ergaben 0,1560 gr AgCl

	Berechnet für $C_9H_5PO_7Ag_4$:	Gefunden:
Ag	62,78	62,96%

Es ist in Ammoniak leicht löslich, mit Salpetersäure entsteht eine klare Lösung.

Da das Silbersatz sich als völlig rein erwies, wurde zur Gewinnung der freien Säure dasselbe mit Salzsäure zersetzt, vom Chlorsilber abfiltrirt, und das Filtrat verdampft. Es hinterblieb die freie Säure als eine dicke, klare Flüssigkeit, die zunächst durch mehrmaliges Aufnehmen und Eindampfen mit Wasser und Stehen über Kalk im luftverdünnten Raum von anhaftender Salzsäure befreit wurde.

Hierauf gelang es leicht, sie durch zehnstündiges Erhitzen im Trockenkasten auf 110° in fester Form zu erhalten.

Sie bildete ein gelbgefärbtes Pulver vom Schmelzpunkte 185°—190°, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Aether. Sie ist sehr hygroskopisch; an der Luft wird das Pulver sofort klebrig und zerfliesst.

0,3660 gr der Säure lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5513 gr CO_2 und 0,1154 gr H_2O.

	Berechnet für $C_9H_9PO_7$:	Gefunden:
C . . .	41,54	41,08%
H . . .	3,47	3,50 „

Was ihre Constitution anbelangt, so ist sie wahrscheinlich die Methylterephtalophosphinsäure,

$$C_6H_2 \begin{matrix} (COOH)_2 & 1.\ 4 \\ CH_3 & 3 \\ PO(OH)_2 & 5, \end{matrix}$$

entsprechend der durch Oxydation des Pseudocumols dargestellten Methylterephtalsäure[1]) (α-Xylidinsäure)

$$C_6H_3 \begin{matrix} (COOH)_2 & 1.\ 4. \\ CH_3 & 3. \end{matrix}$$

[1]) Ann. 151. 276.

Dipseudocumylphosphinsäure.
$[C_6H_2(CH_3)_3]_2PO(OH)$.

Wie bei der Darstellung des Pseudocumylphosphorchlorürs beschrieben, schied sich beim Extrahiren des Chlorürs mit Petroläther das Chloraluminium als zähe, braune Masse an den Wandungen des Gefässes ab. Da nun, wie Michaelis und Panek[1]) gefunden haben, das Aluminiumchlorid die Fähigkeit besitzt, weitere Mengen des Chlorürs als Doppelverbindung zurückzuhalten, die nicht mit Petroläther der braunen, zähflüssigen Masse entzogen werden können, so wurde versucht, diese Mengen durch Zersetzen des Rückstandes mit Wasser in Form von pseudocumylphosphiniger Säure zu gewinnen.

Es wurde zu diesem Zwecke nach und nach Wasser in den Kolben gethan, wodurch unter starker Salzsäureentwicklung und Erhitzen das Aluminiumchlorid und das substituirte Phosphorchlorür zersetzt wurde. Gleichzeitig trat ein intensiver phosphinartiger Geruch auf. Nachdem die Zersetzung vollendet war, sodass der Kolbeninhalt aus einer dicken, breiigen Masse bestand, wurde letztere mit Alkohol übergossen und durch Digeriren am Rückflusskühler gelöst. Nach dem Abfiltriren eines ungelöst bleibenden rothen Rückstandes, der Phosphoroxyde enthält, wurde die klare, schwach gelb gefärbte Lösung der Krystallisation überlassen. Es schieden sich reichliche Mengen kleiner Krystalle ab, die abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisirt wurden. Meistens genügte es, dies einmal aus heissem Alkohol zu vollziehen. Es erwies sich nun diese Verbindung nicht, wie vermuthet, als pseudocumylphosphinige Säure, sondern als Dipseudocumylphosphinsäure $(C_9H_{11})_2PO\cdot OH$.

[1]) Ann. 212. 203.

I. 0,2070 gr Substanz ergaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5444 gr CO_2 und 0,1527 gr H_2O.

II. Ebenso 0,2832 gr der Verbindung 0,7408 gr CO_2 und 0,2052 gr H_2O.

	Berechnet für $(C_9H_{11})_2PO \cdot OH$:	Gefunden: I.	II.
C . . .	71,52	71,72	71,33 %
H . . .	7,62	8,20	8,05 „

Was die Entstehung dieser Säure anlangt, so ist wahrscheinlich neben dem Monopseudocumylphosphorchlorür $C_9H_{11}PCl_2$ ein Dipseudocumylphosphorchlorür $(C_9H_{11})_2PCl$ entstanden, welches an der Luft sich schnell zu einer Verbindung $(C_9H_{11})_2PClO$ oxydirt[1]).

Bei der Zersetzung mit Wasser bildete sich alsdann durch Austausch des Chlors gegen Hydroxyl die Säure:

$$(C_9H_{11})_2PClO + H_2O = (C_9H_{11})_2PO \cdot OH + HCl.$$

Nebenbei scheint aber auch eine andere Reaktion zu verlaufen, indem 2 Mol. des Dichlorphosphins mit 2 Mol. H_2O reagiren unter Bildung eines Phosphins:

$$2\,(C_9H_{11})_2PCl + 2\,H_2O = (C_9H_{11})_2PO \cdot OH + (C_9H_{11})_2PH + 2\,HCl.$$

Dieses Phosphin oxydirte sich weiter durch den Sauerstoff der Luft wieder zu der Säure.

Thatsächlich wurde ein phosphinartiger Geruch bei der Zersetzung bemerkt.

Auf vorbeschriebene Weise wurden direkt 20 % von angewandtem Pseudocumol an Säure erhalten.

Es zeigt diese Bildung des Dichlorphosphins, wie verhältnissmässig leicht die Substitution des Chlors im Phosphortrichlorid durch den Pseudocumyl-Rest stattfindet; bei den niederen Homologen ist sie nicht konstatirt worden.

Aus der Mutterlauge wurden alsdann noch weitere Mengen der Säure dargestellt. Da dieselbe jedoch noch viel Aluminiumchlorid in Lösung enthielt, so wurde zunächst der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser versetzt. Es

[1]) Analog dem $(C_6H_5)_2PCl$: Ann. 208, Ber. 18. 2109.

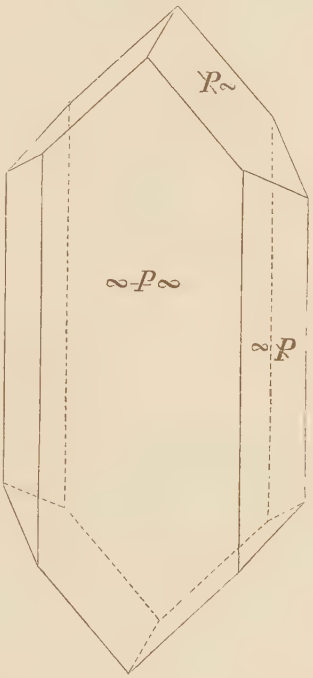
schied sich die Säure als weisser, voluminöser Niederschlag ab, welcher anfangs öfter etwas teigig war, aber beim Reiben schnell erhärtete. Er wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung von Thonerde und Aluminiumchlorid, dann mit Wasser ausgewaschen. Durch Lösen in heissem Alkohol und Krystallisation gelangte man zu weiteren Mengen der Säure, die erforderlichenfalls noch einmal umkrystallisirt wurden.

Im Reste der Mutterlauge fand sich noch pseudocumylphosphinige Säure vor. Dieselbe war aber so verunreinigt und verschmiert, dass von ihrer Gewinnung Abstand genommen wurde.

Die Dipseudocumylphosphinsäure bildet schöne, stark lichtbrechende Kryställchen vom Schmelzpunkte 202° — 203°. In Waser ist sie unlöslich, schwer löslich in Aether, Chloroform, leicht in heissem Alkohol, Eisessig und in kochendem Benzol.

Auch diese Säure wird durch Brom in Tribrompseudocumol und Phosphorsäure bei Gegenwart von Wasser und einem Ueberschuss an Säure gespalten.

Fig. 3.



Die Krystalle, dem monoklinen Systeme angehörig, waren ausgebildet nur sehr klein zu erhalten, grössere dagegen nur mit unvollkommen ausgebildeten Flächen, weshalb auf eine genaue, krystallographische Messung verzichtet werden und nur mit einer Winkelmessung unter dem Mikroskope vorlieb genommen werden musste.

Beobachtet wurden die Formen ∞P, ∞P∞ und ∞P. (Fig. 3.)

Der Prismenwinkel des Klinoprismas beträgt 85°, woraus sich ergiebt: a : b = 0,96 : 1.

Der Winkel an der Kante des Klinodoma im orthodiagonalen Hauptschnitt wurde gefunden zu 89°, woraus

$$b : c = 1 : 0{,}983.$$

Das annähernde Axenverhältniss wäre also

$$b : c = 0{,}96 : 1 : 0{,}983$$

$$\measuredangle \beta = 113^{0}.$$

Die Ebenen der optischen Axen ist die Symmetrieebene, die Auslösungsschiefe beträgt 37°.

Die Dipseudocumylphosphinsäure ist eine einbasische Säure, welche Salze zu bilden im Stande ist; jedoch scheint sie unter Umständen übersaure Salze bilden zu können, indem mit dem neutralen Salz noch ein Molekül Säure verbunden ist. Einige Salze der Schwermetalle zeigen die Eigenthümlichkeit, in Aether löslich zu sein, weshalb eine eingehendere Untersuchung derselben nicht ohne Interesse erschien.

Dipseudocumylphosphinsaures Kalium.

$(C_9H_{11})_2PO \cdot OK + H_2O$.

Dieses Salz entsteht, wenn man einen Ueberschuss der Säure mit Kalilauge aufkocht, so dass eine neutrale Lösung restirt. Beim Verdunsten über Schwefelsäure scheiden sich alsdann glänzende, weisse, verfilzte Krystallnädelchen ab, die an der Luft auf porösem Thon bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurden.

1,2102 gr verloren beim Trocknen bei 105° 0,0597 gr H_2O.

0,2775 gr dieser trocknen Substanz lieferten 0,1990 gr K_2PtCl_6.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}PO_2K + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,03	4,93 %
	$C_{18}H_{22}PO_2K$:	
K	11,48	11,55

Das Salz ist nicht hygroskopisch, aber leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Dipseudocumylphosphinsaures Ammonium.

$(C_9H_{11})_2PO.ONH_4 + 2H_2O$

Man erhält dieses Salz auf analoge Weise, wie das Kaliumsalz durch Behandeln eines Ueberschusses von Säure mit Ammoniak und Krystallisation der Lösung in Form von feinen, weissen Nädelchen. Das Salz ist schwer löslich in Wasser, leicht jedoch in Alkohol, unlöslich in Aether.

0,2705 gr gaben 0,1648 gr K_2PtCl_6 und 0,0711 gr Pt.

0,2353 gr verloren beim vorsichtigen Trocknen bis 80° 0,0237 gr.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}PO_2NH_4 + 2H_2O$:	Gefunden:	
NH_3	4,78	4,68	4,58 %
H_2O	10,14	10,05	—

Dipseudocumylphosphinsaures Baryum.

$(C_{18}H_{22}PO_2)_2Ba.$

Versetzt man die neutrale, wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum, so fällt das Salz als weisser, voluminöser Niederschlag aus; derselbe wurde abfiltrirt, gewaschen und bei 105° getrocknet.

0,3568 gr Salz gaben 0,1120 gr $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{18}H_{22}PO_2)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	18,53	18,37 %

Das Salz ist unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether.

Fügt man zu der Lösung des Salzes in Alkohol noch etwas Wasser, so krystallisirt hieraus ein Salz mit 6 Molekülen Krystallwasser als weisse Nadeln von starkem Glanze.

0,3472 gr Substanz verloren beim Trocknen bei 110° 0,0440 gr H_2O.

	Berechnet für $(C_{18}H_{22}PO_2)_2Ba + 6H_2O$:	Gefunden:
H_2O	12,75	12,67 %

Dipseudocumylphosphinsaures Blei

$(C_{18}H_{22}PO_2)_2Pb$

erhält man durch Fällen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat als weissen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, gewaschen und bei 105° getrocknet.

Das Salz ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

0,2329 gr Substanz gaben 0,0879 gr $PbSO_4$.

	Berechnet für $(C_{18}H_{22}PO_2)_2Pb$:	Gefunden:
Pb	25,58	25,77 %

Uebersaures Dipseudocumylphosphinsaures Silber.

$(C_9H_{11})_2PO \cdot OAg + (C_9H_{11})_2PO \cdot OH$.

Versetzt man eine neutrale Lösung des Ammoniumsalzes der Säure mit Silbernitrat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich als das übersaure Salz erweist. Er wird gewaschen und bei 105° getrocknet.

Am Lichte ist das Salz beständig; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Ammoniak.

0,1876 gr Substanz gaben 0,0345 gr AgCl.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}PO_2Ag + C_{18}H_{22}PO_2H$:	Gefunden:
Ag	14,06	13,84 %

Neutrales Dipseudocumylphosphinsaures Silber

$(C_9H_{11})_2PO \cdot OAg$

entsteht durch Fällen einer nicht neutralen, sondern ammoniakalischen Lösung des Ammoniumsalzes als weisser, lichtbeständiger Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 105° getrocknet wurde.

0,7513 gr der Substanz gaben 0,2585 gr AgCl.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}PO_2Ag$:	Gefunden:
Ag	26,40	26,10 %

Das Salz ist löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure, Alkohol, Aether.

Dipseudocumylphosphinsaures Kupfer.

$(C_{18}H_{22}PO_2)_2Cu$.

Wenn die neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit neutralem Kupfersulfat versetzt wird, so fällt das Salz als hellblauer Niederschlag aus. Es wurde bei 105° getrocknet und bildete ein schönes, hellblaues Pulver.

0,2910 gr Salz ergaben 0,0342 gr CuO.

	Berechnet für $(C_{18}H_{22}PO_2)_2Cu$:	Gefunden:
Cu	9,47	9,39 %

Behandelt man das bei 105° getrocknete Salz mit gewöhnlichem, also wasserhaltigem Aether, so entsteht eine grüngefärbte, ätherische Lösung eines wasserhaltigen Kupfersalzes. Beim Verdunsten des Aethers restirt eine hellgrüne Krystallmasse eines Salzes mit 10 Molekülen Krystallwasser.

0,2242 gr Salz lieferten 0,0208 gr CuO, 0,3300 gr verloren bei 110° 0,0700 gr H_2O.

	Berechnet für $(C_{18}H_{22}PO_2)_2Cu + 10H_2O$:	Gefunden:
Cu	7,47	7,28 %
H_2O	21,30	21,21 „

Dieses Salz ist in reinem, trocknem Aether mit schöngrüner Farbe löslich; eine Bestimmung ergab, dass 100 Th. Aether bei 20° 8,81 Th. des Salzes lösen.

Dipseudocumylphosphinsaures Kobalt.

$(C_{18}H_{22}PO_2)_2Co$.

Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes der Säure mit neutralem Kobaltnitrat, so entsteht ein blauer Niederschlag, der bei 110° zu trocknen ist. Er bildet dann ein dunkelblaues, ultramarinfarbnes Pulver.

0,2823 gr der Verbindung gaben 0,0320 gr CoO.

	Berechnet für $(C_{18}H_{22}PO_2)_2Co$	Gefunden:
Co . . .	8,93	8,89 %

Auch dieses Salz ist in Aether, in gewöhnlichem oder reinem, löslich mit schöner dunkelblauvioletter Farbe, und bleibt beim Verdunsten des Aethers als eine dunkelblaue, glänzende, glasartige Masse zurück.

Dipseudocumylphosphinsaures Nickel.

$(C_{18}H_{22}PO_2)_2Ni+10H_2O$.

Dieses Salz wurde erhalten durch Fällung einer Lösung des Kaliumsalzes mit neutralem Nickelsulfat.

Der entstandene hellgrüne Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und bei 105°—110° getrocknet. Er verlor dabei seine grüne Farbe und wurde grauviolett.

Durch Behandeln dieses grauvioletten Pulvers, welches das wasserfreie dipseudocumylphosphinsaure Nickel darstellte, mit wasserhaltigem Aether entstand eine hellgrüne, ätherische Lösung, welche nach dem Verdunsten des Aethers eine schöne, hellgrüne, vollkommen krystallinische Masse hinterliess, dieselbe wurde lufttrocken analysirt.

0,1789 gr des Salzes gaben 0,0154 gr NiO und 0,2377 gr verloren bei 105° 0,0504 gr H_2O.

	Berechnet für $(C_{18}H_{22}PO_2)_2Ni+10H_2O$:	Gefunden:
Ni . . .	7,01	6,78%
H_2O . .	21,28	21,20 „

Das wasserfreie Salz ist in trocknem, reinem Aether unlöslich. Setzt man aber einige Tropfen Wasser hinzu, so entsteht eine hellgrüne Lösung, aus welcher nach kurzer Zeit der grösste Theil des wasserhaltigen, grünen Salzes ausfällt.

Das wasserhaltige Salz ist in reinem Aether in geringerer Menge löslich, wie das Kupfersalz; 100 Th. Aether lösen bei 20° 2,04 Th. des Nickelsalzes.

Das wasserhaltige Salz entsteht natürlich auch, wenn das bei 100° getrocknete, wasserfreie Salz mit Wasser behandelt wird, die grauviolette Farbe verwandelt sich alsbald in eine hellgrüne.

In Wasser sind die Salze unlöslich.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dipseudocumylphosphinsäure.

In der Hoffnung nach der Reaktion:

$$2(C_9H_{11})_2PO\cdot OH + PCl_5 = (C_9H_{11})_4P_2O_3 + POCl_3 + 2HCl$$

ein Anhydrid der Säure zu erhalten, welches man als ein substituirtes Phosphorsäureanhydrid ansehen kann:

$$\begin{matrix}(C_9H_{11})_2 \\ O\end{matrix}\!\!>\!P-O-P\!<\!\!\begin{matrix}(C_9H_{11})_2 \\ O\end{matrix},$$

wurden 3 gr Säure mit der etwa fünffachen Menge Benzol übergossen und 1,04 gr Phosphorpentachlorid hinzugegeben. Beim Erwärmen am Rückflusskühler trat sogleich Salzsäureentwicklung ein, genau wie bei der Darstellung der Phosphino-Verbindungen.

Nach dem Aufhören der Salzsäuredämpfe wurde im Vacuum zur Trockne verdampft, die erhaltene glasige Masse mehrere Male mit kaltem Benzol abgewaschen und schliesslich in wenig heissem Benzol wieder gelöst. Da sowohl beim Erkalten, wie auch beim Gefrieren und Wiederaufthauen der Lösung keine Krystallabscheidung eintrat, wurde die Benzollösung mit Petroläther versetzt.

Es schied sich eine schleimige, weisse Masse ab, die nach einigem Stehen und Reiben mit einem Glasstabe fest wurde. Darauf konnte sie mit Petroläther ausgewaschen und im Vacuum auf dem Wasserbade von diesem befreit werden. Sie wurde im evacuirten Exsikkator über Schwefelsäure neben Paraffin und Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Leider zeigte die Untersuchung, dass auf diese Weise die Verbindung nicht ganz rein zu erhalten ist, und ihr dieselben Verunreinigungen anhafteten, wie bei den Versuchen zur Darstellung der Phosphinoxylole und -toluole nach dieser Methode gefunden.

Die Verbindung erwies sich als noch chlorhaltig, und ergab deswegen die Verbrennung entsprechend niedrigere Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff.

Auch der Schmelzpunkt war nicht glatt, die Substanz wurde bei 87° weich und blähte sich bei weiterem Erhitzen auf.

Verhalten der Dipseudocumylphosphinsäure beim Erhitzen.

In der Erwartung, die bei vorstehendem Versuch nicht rein zu erhaltende Verbindung $(C_9H_{11})_4P_2O_3$ durch Erhitzen der Dipseudocumylphosphinsäure über ihren Schmelzpunkt auf 240°—250° durch Wasserabspaltung

$$2(C_9H_{11})_2PO \cdot OH = (C_9H_{11})_4P_2O_3 + H_2O$$

zu gewinnen, wurde das Verhalten der Säure in dieser Beziehung untersucht.

Es zeigte sich aber, dass die Süure nicht nach obiger Reaktion sich zersetzte, sondern dass sich glatt Pseudocumol abspaltete unter Bildung einer, dem Phosphinopseudocumol gleich zusammengesetzten Verbindung:

$$(C_9H_{11})_2POOH = C_9H_{11}PO_2 + C_9H_{12}.$$

Verfahren wurde in der Art, dass ca. 5 gr der Säure im Sandbad auf 240°—250° erhitzt wurden, unter Einführung eines Kohlensäurestromes in das Gefäss zwecks Abführung der gasförmigen Zersetzungsprodukte. Es entwich kein Wasser, sondern nur Pseudocumol.

Nach einstündigem Erhitzen wurde der schwach gebräunte, flüssige Kolbeninhalt erkalten gelassen, er erstarrte zu einem harten, klaren Kuchen. Derselbe wurde in wenig heissem Benzol gelöst, und die Lösung mit trocknem Petroläther fraktionirt derart gefällt, dass der erste, kleinere Theil der ausgefällten Masse, als die Verunreinigungen enthaltend, durch Filtration schnell getrennt wurde.

Aus dem Filtrate schied sich bei weiterem Zusatz von Petroläther ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der rasch abfiltrirt, mit Petroläther gewaschen, wieder in wenig Benzol gelöst und nochmals gefällt wurde. Er wurde hierauf abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im luftverdünnten

Exsikkator über Paraffin neben Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0,2124 gr Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4685 gr CO_2 und 0,1235 gr H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}PO_2$:	Gefunden:
C	59,34	60,15 %
H	6,04	6,46 „

Die Analyse ergab in verschiedenen Fällen immer etwas zu hohe Zahlen. Der Grund liegt darin, dass die Verbindung von noch unveränderter Dipseudocumylphosphinsäure sehr schwer zu trennen ist, da dieselbe ebenfalls löslich in Benzol und schwer löslich in Petroläther ist. Auch ein längeres Erhitzen führt nicht zum Ziel, weil in diesem Falle andere Zersetzungsprodukte in zu grosser Menge auftreten, dabei aber immer noch kleine Mengen unveränderter Säure in dem Erhitzungsprodukte zurücklassend.

Die Verbindung bildet ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver, welches bei 80° schmilzt und in kaltem Benzol spielend leicht löslich ist. Durch diese beiden Eigenschaften ist es charakteristisch verschieden von dem schon beschriebenen Phosphinopseudocumol, welches erst bei 216° schmilzt und in Benzol schwer löslich ist.

Es liegt hier augenscheinlich eine zweite Modification des Phosphinopseudocumols vor, eine Erscheinung, die auch beim Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 bekannt ist.

Dixylophosphinsäure.

$$\left[C_6H_2\begin{matrix}COOH\\(CH_3)_2\end{matrix}\right]_2PO.OH.$$

Genau, wie durch Oxydation einer Methylgruppe der Pseudocumylphosphinsäure die Xylophosphinsäure entstand, so erhält man durch Oxydation je einer Methylgruppe der beiden Pseudocumyl-Reste der Dipseudocumylphosphinsäure die Dixylophosphinsäure.

Zur Darstellung wurden 5 gr der Diphosphinsäure (1 Molekül) mit 10,5 gr Kaliumpermanganat (4 Moleküle) in analoger Weise behandelt, wie bei der Xylophosphinsäure angegeben. Das Kaliumpermanganat entfärbt sich schnell, und verläuft die Reaktion ebenso glatt, wie bei jener.

Nachdem alles Permanganat eingetragen, und die rothe Färbung verschwunden war, wurde vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt und auf ein Volumen von ca. 100 ccm eingedampft. Nach nochmaliger Filtration wurde die Dixylophosphinsäure alsdann mit Salzsäure ausgefällt, filtrirt, gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet.

Bei der Analyse erwies sich diese Säure als noch unrein, indem sie noch etwas unoxydirte, ursprüngliche Säure enthielt. Zum Zwecke der Reinigung wurde sie nochmals in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure fraktionirt gefällt. Es erwies sich alsdann der erste Theil der Fällung als die reine Dixylophosphinsäure.

0,2100 gr der Verbindung lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4604 gr CO_2 und 0,1035 gr H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}PO_6$:	Gefunden:
C	59,67	59,78 %
H	5,25	5,48 „

Die Dixylophosphinsäure bildet eine weisse, pulverige, lockere Masse vom Schmelzpunkt 185°. In kochendem Wasser ist sie nur in minimalen Mengen löslich, leicht jedoch in Alkohol. Aber weder aus wässriger noch aus alkoholischer Lösung ist sie krystallisirt zu erhalten: mit Alkohol bildet sie beim Verdunsten der Lösung eine weiche, klebrige Masse. Bei der trocknen Destillation liefert die Säure unter theilweiser Verkohlung ebenfalls Xylylsäure und Metaphosphorsäure, zugleich treten innere Spaltungen ein.

Das Silbersalz der Dixylophosphinsäure wird durch Versetzen einer neutralen Lösung der Säure in Ammoniak mit Silbernitrat erhalten. Am reinsten jedoch entsteht das Salz, wenn aus schwach ammoniakalischer Lösung gefällt wird; andernfalls findet man leicht zu wenig Silber durch Bildung

übersaurer Salze, in analoger Weise, wie bei der Dipseudocumylphosphinsäure konstatirt.

Der weisse Niederschlag wurde im Dunkeln auf der Thonplatte getrocknet. 0,2293 gr des Salzes ergaben 0,1437 gr AgCl.

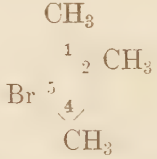
	Berechnet für $C_{18}H_{16}PO_6Ag_3$:	Gefunden:
Ag	47,43	47,17 %

Das Salz bildet ein weisses, lichtbeständiges Pulver. In Ammoniak ist es löslich, mit Salpetersäure entsteht jedoch keine klare Lösung, da die Säure in Wasser fast unlöslich ist.

Ermittelung der Constitution des Pseudocumylchlorphosphins.

Um die Stellung des Phosphoratoms im Pseudocumylphosphorchlorür und seinen Derivaten nachzuweisen, wurde die schon bei den Homologen des Phosphenylchlorids von Michaelis und seinen Schülern verfolgte Methode angewandt, durch Bromiren des Pseudocumols, Darstellung der Quecksilberverbindung aus dem Monobromprodukt und Substitution des Quecksilbers durch den PCl_2-Rest zu demselben oder eventuell einem Isomeren des Pseudocumylphosphorchlorürs zu gelangen.

Es wurde zunächst zur Darstellung des symmetrischen Monobrompseudocumols geschritten, in welchem das Brom nach den Ermittelungen von Nölting und Baumann[1]) die Stellung 5 einnimmt:



100 gr unter 0° abgekühltes Pseudocumol, in welchem 1,5 gr Jod gelöst waren, wurden nach und nach mit nicht ganz der berechneten Menge Brom (134 gr) versetzt. Nachdem ungefähr die Hälfte Brom eingetragen, erstarrte die Masse, sie wurde rasch abgesaugt, und der ablaufende Theil weiter bromirt. Nachdem auch dieser erstarrt war, wurde mit dem Eintragen von Brom aufgehört, die erhaltene Krystallmasse abgesaugt, mit Wasser gewaschen und direkt aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

[1]) B. 18. 1146.

Die Ausbeute betrug 98 gr reinen, bei 73° schmelzenden und in glänzend weissen Blättchen krystallisirenden Brompseudocumols.

Zur Ueberführung des symmetrischen Brompseudocumols in Quecksilberdipseudocumyl wurde die Bromverbindung in 80 gr bei 140°—145° siedenden Xylols gelöst, mit 10 gr Essigäther versetzt und mit 25 gr Natrium in Form $2^1/_2$% Amalgams 24 Stunden lang im Oelbade auf 150° erhitzt.

Es trat schnell eine Bräunung des Kolbeninhaltes ein, der am Ende der Reaktion sich in eine dickbreiige Masse verwandelt hatte.

Durch siedendes Benzol wurde dieser die gebildete Quecksilberverbindung entzogen, die beim Erkalten der filtrirten Benzollösung in feinen weissen Krystallnädelchen sich ausschied. Letztere wurden abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen. Sie zeigten nach dem Trocknen an der Luft den Schmelzpunkt 189°.

Aus der Mutterlauge wurden noch fernere Mengen durch Eindampfen derselben und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol gewonnen.

Die Ausbeute betrug 28 gr, d. h. 26% der theoretischen.

Einwirkung von Quecksilberdipseudocumyl auf Phosphortrichlorid.

Je 14 gr der Quecksilberverbindung wurden mit der dreifachen Menge Phosphorchlorür im Einschmelzrohr 24 Stunden auf 230°—240° erhitzt.

Unter Bräunung des Röhreninhaltes war alsdann die Umsetzung vollendet, theils hatte sich Pseudocumylquecksilberchlorid, theils Quecksilberchlorid gebildet.

Der flüssige Röhreninhalt wurde der traktionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, und hierdurch ein zum grössten Theil bei 275°—285° übergehendes Destillat erhalten, welches das Pseudocumylphosphorchlorür darstellte. Durch Destillation konnte es nicht von mitsublimirendem Quecksilberchlorid getrennt werden, eine Erfahrung, die auch bei der Darstellung des Xylylphosphorchlorürs nach dieser Methode gemacht

worden war. Jedoch konnte durch Reiben mit dem Glasstab das Quecksilberchlorid zum Absetzen gebracht, und durch Abgiessen das Chlorür hiervon befreit werden.

Die Ausbeute betrug 15 gr der reinen Verbindung.

Da der Siedepunkt der isomeren Pseudocumylphosphorchlorüre jedenfalls sehr nahe um 280° liegen wird, so wurde zur Identifizirung aus dem Chlorür zunächst durch Zersetzen mit Wasser die phosphinige Säure dargestellt. Verfahren wurde analog, wie oben angegeben. Nach einmaligem Umkrystallisiren zeigte dieselbe den Schmelzpunkt 128°, genau denselben, wie derjenige der mit der Aluminiumchloridreaktion erhaltenen phosphinigen Säure.

Weiter lieferte das Chlorür mit Chlor das feste, hellgrüne Tetrachlorid, welches bei der Reduktion mit schwefliger Säure, und darauffolgender fraktionirter Destillation das für das Pseudocumol charakteristische feste Oxychlorid ergab.

Durch Umsetzung dieses Oxychlorids mit Wasser wurde eine bei 210° schmelzende Phosphinsäure gewonnen.

Es stimmt also auch dieser Schmelzpunkt mit dem der andern Phosphinsäure genau überein.

Endlich wurde noch das Nickelsalz dieser Säure durch Kochen derselben mit Nickelkarbonat dargestellt, und ein Salz erhalten, dessen Aussehen und Analyse die völlige Gleichheit mit dem Salze der durch die Aluminiumchloridreaktion erhaltenen Phosphinsäure darthat.

Dasselbe bildete glänzende, hellgrüne Blättchen von der Zusammensetzung:

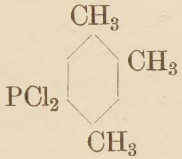
$$(C_9H_{11}PO_2HO)_2Ni + 4H_2O.$$

0,4201 gr Substanz verloren beim Trocknen auf 110° 0,0579 gr H_2O und ergaben 0,0583 gr NiO.

	Berechnet:	Gefunden:
Ni	11,15	10,93 %
H_2O	13,61	13,77 „

Da hiermit eine vollständige Uebereinstimmung der auf beide Methoden dargestellten Psendocumylphosphorchlorüre erwiesen ist, so kommt mithin dem durch die Einwirkung von

Phosphortrichlorid auf Pseudocumol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellten Pseudocumylphosphorchlorür die Constitution $C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_3 & 1.2.4\\ PCl_2 & 5\end{matrix}$



zu, es ist mithin als das symmetrische Pseudocumylchlorphosphin zu bezeichnen.